Studien zur Absorptions-Spectral-Analyse.

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH - ALEXANDERS - UNIVERSITÄT

ZU ERLANGEN

VORGELEGT

von

Wilhelm Boehlendorff

aus Berlin.

ERLANGEN 1890.

Seinen lieben Eltern

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0114

Die Absorptions-Spectren gelöster Substanzen sind bisher meist in der Weise untersucht worden, dass man einen und denselben Trog der Reihe nach mit den — verschieden concentrirten — Lösungen der zu untersuchenden Körper füllte und vor den Spalt des Spectroscopes brachte. Ein grosser Übelstand bei dieser Art der Untersuchung liegt darin, dass immer geringer werdende Mengen der absorbirenden Stoffe auf die Lichtstrahlen wirken. Wie grosse Täuschungen aber grade hierdurch hervorgerufen werden können, werde ich weiter unten bei Besprechung der Versuche des Herrn B. Walter[1]) genauer ausführen.

Nur in ganz vereinzelten Fällen ist die infolge des Verdünnens eintretende Abnahme der Concentration durch eine proportionale Vergrösserung der Schichtdicke compensirt worden. Dazu gehören die Versuche von Bunsen[2]) und Glan[3]). Ersterer liess wässerige Lösungen von rother Tinte vom Lichte durchsetzen, um die auf Chlorknallgas chemisch wirkenden Strahlen zu untersuchen, und verfuhr dabei in der Weise, dass er gleiche Mengen Tinte mit verschiedenen Mengen Wasser versetzte; die

[1]) Wiedem. Annal., Bd. 36, 1889 pag. 518—532.
[2]) Bunsen u. Roscoe, Pogg. Annal. Bd. 101 pag. 261.
[3]) Wiedem. Annal., Bd. III., 1878 pag. 54—83.

längste Schicht betrug bei seinen Versuchen jedoch nur 83,8 mm. Auch einige Didymsalze untersuchte Bunsen in ähnlicher Weise[1]).

Glan stellte seine Untersuchungen folgendermassen an:

Er liess die Strahlen einer Gaslampe derartig von unten her in ein horizontal stehendes Glasgefäss gelangen, dass dieselben die in letzterem befindliche Lösung vertikal durchsetzten und sodann, durch einen Spiegel reflectirt, wagerecht auf das zur Untersuchung dienende Photometer auffielen. In das Glasgefäss wurde vor Anstellung der Beobachtungen eine bestimmte Menge der zu untersuchenden concentrirten Lösung eingegossen und darüber ein gewisses Quantum des Lösungsmittels vorsichtig geschichtet, so dass keine Mischung beider eintrat. Nachdem die Untersuchung erfolgt war, wurde das Ganze miteinander vermischt und diese so hergestellte verdünnte Lösung wiederum untersucht. Der Vorzug der beschriebenen Anordnung besteht darin, dass die Menge der durchstrahlten absorbirenden Substanz und der etwa (durch Staub etc.) eintretende Lichtverlust innerhalb der Lösungen für beide Messungen constant bleibt und nur die Dichtigkeit des absorbirenden Stoffes allein bei der zweiten Messung geändert wird. Aber diese Methode, wie rationell sie auch sonst sein mag, hat den Uebelstand, dass sie nur Untersuchungen innerhalb mässiger Concentrationsgrenzen gestattet. Glan hat mit Hilfe dieser Anordnung den Schwächungscoëfficienten für schwefelsaures Kupferoxyd und doppeltchromsaures Kali (beide auch von mir untersucht), für Jod in absolutem Alkohol und Schwefelkohlenstoff und für andere Substanzen festgestellt.

Die bisherigen Beobachtungen erstreckten sich zumeist, falls bei denselben überhaupt nach dem Princip der

[1]) Bunsen und Bahr, Liebigs Ann. der Chemie u. Pharmac. Bd. 137 pag. 1.

gegenseitigen Compensation von Schichtdicke und Concentration verfahren wurde, nur über geringe Concentrationsgrenzen.

Bei den vorliegenden Untersuchungen habe ich mich bestrebt, unter Anwendung des oben genannten Princips die Lösungen innerhalb möglichst weiter Concentrationsgrenzen zu untersuchen, wobei mich Erwägungen nach folgenden zwei Richtungen hin leiteten:

Erstens wollte ich prüfen, inwieweit das Beer'sche Absorptionsgesetz seine volle Giltigkeit habe. Denn wäre dasselbe absolut richtig, so müsste bei der von mir angewendeten Methode, da ja das Product aus Schichtdicke und Concentration stets ein constantes bleibt, keine Aenderung des ursprünglichen Spectrums — selbst beim Uebergange von der concentrirtesten zur verdünntesten Lösung — eintreten.

Zweitens wollte ich die von van't Hoff, Arrhenius und Ostwald auf Grund der Erscheinungen der electrischen Leitfähigkeit, der molekularen Gefrierpunktserniedrigung und des osmotischen Druckes gewonnenen Anschauungen über das Wesen der Lösungen auf spectroscopischem Wege einer Prüfung unterziehen. Besonders wollte ich untersuchen, ob die beim Verdünnen von Salzlösungen auftretenden Erscheinungen nothwendigerweise nur durch die Annahme von Dissociation, wie genannte Forscher wollen, ihre Erklärung finden können. Falls nämlich wirklich beim Verdünnen der Lösungen eine immer grösser werdende Trennung in den electropositiven und den electronegativen Bestandtheil eintritt, so müsste sich dies dadurch zu erkennen geben, dass die Spectren einerseits beim Verdünnen sich fortgesetzt ändern und sich eventuell mehr und mehr denjenigen der Gase nähern, d. h. sich in Linienspectren zu verwandeln suchen, und andererseits müssten alle Salze, welche aus einer und derselben farbigen Base aber verschiedenen farblosen Säuren —

oder umgekehrt — bestehen, bei genügender Verdünnung ein und dasselbe Spectrum liefern.

Da es übrigens bei den Untersuchungen der letzteren Art nicht unbedingt erforderlich ist, nur solche Reihen von Lösungen zu verwenden, deren Schichtdicke und Concentration in reciprokem Verhältnisse steht, so wurde von diesem Prinzip zuweilen abgewichen. Dies geschah jedoch nur dann, wenn die Rücksicht auf die Prüfung des Beer'schen Absorptionsgesetzes fortfiel, sei es dass die Frage nach der Giltigkeit desselben schon erledigt war oder überhaupt nicht entschieden werden sollte.

Es sei mir gestattet, hier mit einigen Worten auf die Vortheile der spectroscopischen Methode bei Verfolgung von Dissociationserscheinungen hinzuweisen.

Während wir nämlich bei fast allen anderen Methoden stets eine Summenwirkung vor uns haben — die Wirkung des Salzes und des Wassers —, haben wir hier eine solche des gelösten Körpers allein, wobei es ganz gleichgiltig bleibt, wie verdünnt die Lösung ist. Durch Steigerung der Schichtdicke kann man ganz beliebig die Verdünnung compensiren, ohne dass dadurch der Grad der etwaigen Dissociation verändert wird. Würden wir in ähnlicher Weise den Einfluss der Verdünnung bei Contractionsphänomenen compensiren wollen, so müssten wir Dilatometer von ganz unhandlichen Dimensionen anwenden. Bei der optischen Methode ist der Vorzug vorhanden, dass sich die Wirkung nur auf einen Theil bezieht. Wir können die Methode parallelisiren mit der von G. Wiedemann für den Atommagnetismus angegebenen, wo gleichfalls nur der eine Bestandtheil seinen Einfluss auf den Atommagnetismus verändert; doch ist es auch bei dieser Methode nicht möglich, eine Aenderung der Concentration in so einfacher Weise zu compensiren und dadurch die zu beobachtende Erscheinung bei sehr verdünnten Lösungen aus dem Bereiche der Fehlerquellen zu rücken. Die

Genauigkeit unserer Methode ist bei den verdünnten Lösungen gerade so gross wie bei den concentrirten.

Während wir bei fast allen anderen Methoden durch dieselbe physikalische Constante die Eigenschaften aller zusammentretenden Bestandtheile ermitteln, das specifische Volumen sich additiv zusammensetzt aus den specifischen Voluminibus der einzelnen Componenten, wir also z. B. bei einer Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen oder bei einer Doppelbindung des Sauerstoffes nicht entscheiden können, ob die Volumenänderung dem Kohlenstoff oder Sauerstoff zukommt, so muss bei der spectralanalytischen Methode jede Gruppe für sich auf das Spectrum wirken, und wir können den Zutritt eines neuen Elementes in seiner Wirkung auf jede einzelne Gruppe für sich untersuchen, vorausgesetzt natürlich, dass die hierbei vor sich gehende Einwirkung auf die Verbindung nicht so gross ist, dass der ganze Charakter des Absorptionsspectrums sich ändert. —

Anordnung der Versuche.

Als Lichtquelle diente mir bei meinen Untersuchungen entweder die Sonne, das electrische Licht oder eine Gaslampe.

1) Im Allgemeinen wurde dem Sonnenlicht, soweit die Witterung dessen Benutzung erlaubte, vor den anderen Lichtquellen der Vorzug gegeben. Doch trat zuweilen, besonders wenn die Lage sehr schwacher Absorptionsbanden in sehr verdünnten Lösungen untersucht werden sollte, bei Anwendung der Sonne der Uebelstand ein, dass die starken Fraunhofer'schen Linien hauptsächlich im blauvioletten Theile des Spectrums die Beobachtung beeinträchtigten. In solchen Fällen wurde dann, ebenso wie bei trübem Wetter, electrisches Licht verwendet.

2) Das electrische Licht wurde durch eine kleine Schuckert'sche Dynamomaschine von 55 Volts und 10 Ampères, die von einem Gasmotor in Betrieb gesetzt wurde, geliefert. Die electrische Lampe befand sich in einem kastenartigen Gehäuse, welches auf einem Tische, dessen Platte durch Zahnstange und Getriebe nach Bedarf hoch und niedrig gestellt werden konnte, stand. Die Höhe des Flammenbogens selbst liess sich ausserdem noch an der Lampe mittelst eines Kurbelrades reguliren, wodurch die Kohlenstäbe, ohne ihre gegenseitige Lage zu ändern, sich in vertikaler Richtung hin und her bewegen liessen. Obgleich das

Spectrum bei Anwendung des electrischen Lichtes die hellen Kohlenlinien im Violett zeigte, so wirkte dies doch im Allgemeinen nicht allzu störend, da diese Linien viel weiter nach dem Ende des sichtbaren Spectrums zu liegen, als diejenigen der Sonne, also in einer Gegend, in der bei den der vorliegenden Arbeit zu Grunde liegenden Versuchen kaum noch Banden (sondern eventuell höchstens totale Absorptionen) auftreten.

3. Das Gaslicht wurde nur selten verwendet: hierzu diente eine gewöhnliche Argandbrenner-Lampe.

Die absorbirenden Schichten.

Fast ausschliesslich wurden Lösungen und nur in ganz vereinzelten Fällen auch Platten aus festen Körpern untersucht. Die Lösungen befanden sich in Trögen von verschiedenen Dicken und zwar von Bruchtheilen eines Millimeters an bis zu 8,18 Metern.

Zur Herstellung dünner absorbirender Schichten dienten Tröge (siehe Fig. 1), welche aus drei mit Hausenblase aufeinander gekitteten Glasplatten bestehen, von denen die mit einem länglichen Ausschnitte versehene mittlere die der gewünschten Schichtdicke entsprechende Stärke besitzt. Bei Untersuchung solcher Lösungen, welche leicht verdunsteten, wurden die Tröge oben mittelst kleiner Glasplatten zugedeckt. In diese Tröge konnte eventuell noch, um die Dicke der absorbirenden Schicht zu verringern, ein Schultz'scher Körper eingeschoben werden. Die ausgeschnittenen Trogplatten sowie die Schultz'schen Körper wurden mit eingeritzten Nummern versehen und die Dicken derselben sodann mit Hilfe des Hermann-Pfister'schen Dickenmessers bestimmt. Um zu constatiren, ob die zwischen den Trogplatten als Klebemittel befindliche Hausenblasenschicht auf die Trogdicke von messbarem Einflusse sei, wurden die Mittel- und die beiden Deck-

platten eines Troges erst einzeln und nach dem Kitten zusammen gemessen, wobei sich kein merklicher Unterschied ergab.

Die längeren Schichten bestanden aus Glasröhren, die etwa 2 cm bis 3 cm lang waren; dieselben waren mit einem resp. zwei seitlichen Stutzen zum Einfüllen und Entfernen der untersuchten Lösungen versehen und auf den beiden flanschenartig umgekröpften Enden mit aufgekitteten Glasplatten verschlossen. Die Länge der Röhren bis zu 25 cm wurden mit der Messlade bestimmt, darüber hinausgehende Längen jedoch durch Bezeichnen der beiden Rohrenden auf einem langen Brette und sorgfältiges Ausmessen der zwischen den beiden Marken liegenden Entfernung.

Zur Herstellung ganz dünner Schichten, deren Dicke jedoch nicht mehr ermittelt wurde, bediente ich mich zweier Glasplatten, zwischen die einige Tropfen der zu untersuchenden Lösung gebracht wurden. Je nach der Grösse des beim Aufeinanderlegen der Platten ausgeübten Druckes, liess sich die zwischen denselben befindliche Schicht sehr leicht verkleinern oder vergrössern.

Die Substanzen, aus denen die Lösungen hergestellt wurden — fast ausschliesslich Salze — waren zum grössten Theile von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz bezogen: ein Theil der Uransalze stammte aus der chemischen Fabrik von Merck in Darmstadt, während ich die untersuchten Eosin-Schwermetallsalze mit Ausnahme des Eosinkadmiums der Güte des Herrn Professors Dr. Krüss in München, das letztgenannte Präparat derjenigen des Herrn Professors Dr. O. Fischer in Erlangen zu verdanken habe.

Was die Auswahl der für die vorliegenden Versuche besonders geeigneten Salze anbelangt, so mussten von vornherein diejenigen von der Untersuchung ausgeschlossen werden, welche sehr leicht zersetzbar sind:

andrerseits schien die Wahl solcher Substanzen besonders angezeigt, die in gesättigter Lösung recht intensiv gefärbt sind, weil man so für die Ausgangslösungen sehr dünne Schichten anwenden und demnach möglichst grosse Verdünnungen erreichen kann. Ferner eignen sich Salze, deren Spectra Absorptionsbanden zeigen, für unseren Zweck aus dem Grunde sehr gut, weil etwaige Aenderungen in der Lage solcher Banden sich mit Leichtigkeit verfolgen lassen. Nach dieser Richtung verdienten die Uransalze besondere Beachtung, da nach Untersuchungen, welche von Oeffinger[1]) und Stokes[2]) angestellt worden sind, die Lage der Absorptionsbanden in den Lösungen der verschiedenen Uransalze keine identische ist, und es jedenfalls von Interesse sein musste, festzustellen, ob und in welcher Weise die Banden hinsichtlich ihrer Lage zu einander beim Verdünnen in Beziehung gesetzt werden konnten. Die Uransalze wurden deshalb auch einer ziemlich umfangreichen Untersuchung unterzogen.

Bei der Herstellung der Lösungen verfuhr ich so, dass ich mir zunächst eine concentrirte Lösung von der zu untersuchenden Substanz bereitete, die als Ausgangslösung von mir bezeichnet werden soll. Das Verdünnen derselben geschah auf volumetrischem Wege, indem die berechnete Menge der concentrirten Lösung mittelst Pipette abgemessen und dann im Messkolben oder -Cylinder mit dem nöthigen Quantum Wasser resp. Alkohol aufgefüllt wurde. Für die ganz langen Absorptionsschichten, die eine ziemlich bedeutende Flüssigkeitsmenge (ca. $6^1/_2$ Liter) zur Füllung erforderten, wurden die Lösungen in grossen geaichten Flaschen hergestellt. Um in einzelnen Fällen ganz concentrirte Lösungen in kleinsten Schichten (zwischen Glasplatten) untersuchen zu können, verfuhr ich zuweilen so, dass ich einige

[1]) Inauguraldissertation: Ueber die Lichtabsorption der Uransalze. Tübingen 1866.
[2]) Pogg. Ann. Erg. Bd. IV.

Tropfen der Ausgangslösung und etwas feste Substanz zusammen zwischen den Platten eine Zeit lang verrieb. Das etwa Nichtgelöste senkte sich, wenn es krystallinisch war, beim Aufstellen der Platten vor dem Spectroscope sehr schnell nach unten, so dass nur wirkliche Flüssigkeit zur Beobachtung gelangte. Bei den organischen amorphen Farbstoffen war Letzteres jedoch nicht der Fall: hier musste man dann besonders geeignete Stellen der Platten zur Untersuchung auswählen.

Der Spectralapparat, den ich bei meinen Beobachtungen benutzte, war — abweichend von der gewöhnlichen Construction — nicht fest mit dem gusseisernen dreifussartigen Theile des Stativs verbunden, vielmehr liess sich der ganze Apparat um seine verticale Axe drehen: dies wurde dadurch erzielt, dass der ständerartige obere Theil des Stativs an seinem Ende einen konischen Zapfen besass, der durch die Mitte des Dreifusses geführt war, wodurch die Bewegung des Stativs in dem Dreifusse ermöglicht wurde. Durch den letzteren ging seitlich eine Schraube, die bis zu dem Konus hinein gedreht werden konnte und zum Festklemmen desselben im Dreifusse diente, falls das Stativ in einer bestimmten Lage festgehalten werden sollte. Die Brennweite des (Steinheil'schen) Objectives betrug 32,5 cm: dasselbe hatte einen Durchmesser von 41 mm. (freie Oeffnung) und gab eine achtfache Vergrösserung. Um die Lagen der Grenzen in den zu beobachtenden Spectren genau bestimmen zu können, war das Okular ferner mit einem Fadenkreuz und 2 Blenden versehen, welche, aus geschwärzten Blechen bestehend, von beiden Seiten hin und her gezogen werden konnten. Die Aichung der Skala erfolgte unter Anwendung von Sonnenlicht in der Weise, dass die D-Linie mit dem Theilstrich 50 der beleuchteten Skala zur Coincidenz gebracht und, nachdem durch Regulirung der Ent-

fernung des Spaltes von der Collimator-Linse, sowie des Objectives vom Okular dafür gesorgt war, dass Fadenkreuz, Fraunhofer'sche Linien und Skalentheile sich beim seitlichen Hin- und Herbewegen des Auges nicht mehr gegeneinander verschoben, die Lage der hauptsächlichsten Fraunhofer'schen Linien bestimmt wurde. Die Ergebnisse wurden darauf in einem Diagramm(Fig. 5) verzeichnet, dessen Ordinaten den Wellenlängen und dessen Abscissen den Skalentheilen entsprechen.[1])

Im Folgenden gebe ich die Lage einiger Fraunhofer'schen Linien in Theilen der von mir benutzten Skala an:

A = 32,5	b_1 = 63,8
B = 38,1	b_2—b_4 = 64
C = 41,1	F = 72.2
D = 50	G = 93 - 94
E 61,9	H 113

Die Aufstellung des Apparates war eine wechselnde, je nach der Art der Untersuchung, und geschah in folgender Weise:

1) Sollten Lösungen nur in Trögen bis zu 2 cm Dicke mit einander verglichen werden, so geschah dies mit Hilfe eines schlittenartigen Trogständers (siehe Figur 2), der folgendermassen construirt war: Auf einem der Länge nach mit einer Nuthe versehenen Brette (A) konnte ein zweites Brett (B), dessen unterer Theil genau in diese Nuthe eingepasst war, durch einen Schnurlauf (S) und eine Kurbel (K) horizontal hin und her bewegt werden. Um die freie Bewegung des Schnurlaufes nicht zu hindern, befand sich die Nuthe in der Nähe des einen Randes des Brettes (A), dem sie parallel

[1]) Vergl. Wiedemann-Ebert: Physikalisches Praktikum pg. 295—297.

lief. Das Brett (A) wurde mittelst einer Schraubzwinge auf einem vor dem Spectroscope stehenden Holzstative befestigt. Das als Blende dienende Brett (B) war mit sechs den Trögen entsprechenden rechteckigen Ausschnitten versehen, hinter welchen die Tröge (T) aufgestellt und durch Drahtfedern, die sich oberhalb eines jeden Ausschnittes befanden, festgeklemmt wurden, so dass das Licht nur den mit Flüssigkeit gefüllten Theil der Tröge durchsetzen konnte. Es liessen sich also 6 Tröge nebeneinander untersuchen. Die Untersuchung geschah in der Weise, dass ein Trog nach dem andern durch Drehen an der Kurbel vor dem Spectroscope vorbeigeführt wurde; der jedesmalige Moment, wo die Mitte eines Troges sich genau vor dem Spalte befand, wurde durch Einspringen einer kleinen Arretierfeder in eine Vertiefung der Blende angezeigt. Durch Drehen der Kurbel nach der entgegengesetzten Seite liess sich der Schlitten beliebig weit wieder zurück bewegen.

Bei Benutzung dieser Anordnung konnten die Lichtstrahlen direct vom Heliostaten, der electrischen oder Gas-Lampe ohne Spiegelreflexionen durch die Absorptionsgefässe geleitet werden.

2) Wenn gleichzeitig Lösungen in kleineren Trögen und Röhren bis zu 50 cm. Länge mit einander verglichen werden sollten, so konnte die erste Anordnung nicht benutzt werden, da sich die röhrenförmigen Absorptionsgefässe auf dem Schlitten nicht aufstellen liessen. Dann geschah die Aufstellung derselben in folgender Weise (Fig. 3):

Auf einem mit Stellschrauben versehenen Grund-Brette (G) lassen sich in einer in der Mitte angebrachten Längsnuthe vier Holzklötzchen (K) horizontal hin und her schieben. An den mittleren

beiden Klötzchen waren Y-förmig gestaltete, vertikal verstellbare Messing-Träger (T) befestigt, welche zur Aufnahme der röhrenförmigen Tröge dienten. Auf den anderen beiden Klötzchen waren in der Mitte durchlochte geschwärzte Diaphragmen (D^1 und D^2) mit 0,5 cm Lochdurchmesser, ebenfalls hoch und niedrig stellbar, angebracht. Um gleichzeitig auch die kleinen kastenförmigen Tröge (Tr) aufstellen zu können (Fig. 3), waren ferner an dem unteren Theile dieser einen Scheibe (S), und zwar der dem Spalte des Spectroscopes zugewandten, zwei kleine Messingstäbchen (M) horizontal angenietet, auf welchen die Tröge bei den Versuchen standen; eine mittelst Druckfeder (F) gegen die Rückseite des Lagers pressbare, ebenfalls in der Mitte durchlochte Scheibe diente als Diaphragma und verhinderte ein Umfallen des Troges.

3) Weit complicirter gestaltete sich die Aufstellung bei der Untersuchung verdünnter Lösungen in sehr langen Absorptionsschichten. Um sichere Resultate zu erhalten, wurden unmittelbar hintereinander die Absorptionsspectren der sehr verdünnten und einer concentrirten Lösung verglichen. Als Vergleichslösung diente dabei meistens die concentrirteste Lösung in kleinster Schicht, um so die beim Verdünnen etwa eintretende Verschiebung der Banden und Streifen unter möglichst günstigen Bedingungen beobachten zu können. Die Art der Anordnung (Fig. 4) war folgende:

Das Licht der electrischen Lampe (L) fiel auf den Spiegel (S^1), aus dessen Quecksilber-Belag in der Mitte ein Kreis von ca. 0,5 cm Durchmesser entfernt war, um einem Theile der electrischen Strahlen freien Durchgang zu lassen.

Diese Strahlen (Str. 1) durchsetzten zunächst die Röhren (R^1) und (R^2), welche in hölzernen Lagern ruhten, die — mittelst angeschraubter Eisenstangen — an Stativen, hoch und niedrig stellbar, befestigt werden konnten. Diese Stative wiederum standen auf zwei langen, durch Holzböcke getragenen Brettern. Darauf traf (Str. 1) auf ein total reflectirendes Prisma (P), dessen Anwendung darum erforderlich wurde, weil die Dimensionen des Beobachtungsraumes es nicht gestatteten, alle drei Röhren gradlinig hintereinander zu schalten. Nachdem die Strahlen durch das Prisma hindurchgegangen und dadurch eine Ablenkung um 90 ° erfahren hatten, durchliefen sie die dritte Röhre (R^3) und gelangten dann in den Spalt des Spectroscopes.

Ein anderer Theil des electrischen Lichtes wurde beim Auftreffen auf den Spiegel (S^1) reflectirt und auf den Spiegel (S^2) geworfen, von dort in die Richtung der verticalen Axe des Spectroscopes wieder reflectirt, ging dann durch den Trog, welcher sich in der (unter 1) beschriebenen Schlittenvorrichtung befand, und gelangte endlich, nachdem das Spectroscop durch eine kleine Drehung um seine Axe auf den Strahl (Str. 2) gerichtet worden, in den Spalt. Der Hauptvorzug dieser Anordnung besteht darin, dass man die beiden Lösungen nicht nur direct mit einander vergleichen kann, sondern vor allen Dingen die ausserordentlich zeitraubende Einstellung der langen Röhren für jede Untersuchung nur einmal zu machen braucht, während man dies sonst öfters thun müsste, weil natürlich bei vergleichenden Beobachtungen die Spectren mehrere Male abwechselnd betrachtet werden müssen.

Bei dieser Aufstellungsart wird für die langen

Schichten directes, für die kurzen reflectirtes Licht verwendet.[1])

Da statt des electrischen Lichtes auch häufig Sonnenlicht zur Erzeugung der Spectren benutzt wurde, so musste bei Aufstellung (3) dafür gesorgt werden, dass man, ohne die Aufstellung der langen Röhren und des Spectroscopes wesentlich ändern zu müssen, je nach Bedarf das eine oder das andere verwenden konnte.

Zu diesem Behufe war die electrische Lampe vor diejenige Ecke des Beobachtungsraumes — eines mit 2 Fronten versehenen Eckzimmers — gestellt, welche durch die beiden Fensterseiten eingeschlossen wurde. Von diesen hatte die eine Vor-, die andere Nachmittagssonne, und da auf jeder Seite ein Fenster für den Gebrauch des Heliostaten eingerichtet war, so brauchte das Verfahren auch bei Anwendung der Sonne nur wenig modificirt zu werden. Man leitete nämlich das Lichtbündel vom Heliostaten auf einen Spiegel, jedoch so, dass ein Theil der Strahlen am Rande des Spiegels unreflectirt vorbeigehen konnte. Dieser letztere Theil des Lichtes wurde durch einen anderen Spiegel mittelst Reflexion in die langen Röhren geleitet, während das durch den ersten Spiegel reflectirte Strahlenbündel nach nochmaliger Reflexion in den kleinen Trog gelangte.

Bei dieser Anordnung wurde also für lange und kurze Schicht reflectirtes Licht verwendet.

Auf genaue Einstellung der Absorptionsgefässe wurde besonders bei den beiden letzten Aufstellungs-

[1]) Obgleich die Lichtintensitäten demnach nicht für beide Schichten die nämlichen sind, ist doch der Unterschied derselben kein sehr grosser; ausserdem durfte die Intensität für die langen Absorptionsschichten auch ohne Beeinträchtigung des Untersuchungszweckes, soweit es sich um die Arrhenius'sche Hypothese handelt, kleiner sein, da sich ja hierdurch eventuell ein Hervortreten neuer Banden und Linien, infolge Matterwerdens des ganzen Spectrums, hätte herbeiführen lassen. Trotzdem so die Bedingungen für eine Aenderung der Spectren im Ostwald'schen Sinne günstiger waren, so liess sich doch in keinem Falle durch derartig verringerte Lichtintensität bei den langen Schichten ein für die Dissociation sprechendes Resultat beobachten.

arten Gewicht gelegt. Für die kleineren Schichten machte dies natürlich keine Schwierigkeiten, da sich hier die Richtung der durchgehenden Lichstrahlen sehr gut verfolgen liess und deshalb leicht verhindert werden konnte, dass das Licht etwa an die Seitenwände des Absorptionsgefässes gelangte und dann erst nach mehrfachen Reflexionen den Spalt traf. Um so schwieriger war es, die langen Röhren genau einzustellen, besonders bei Benutzung der Strahlen des electrischen Lichtes, weil die vor den Röhren befestigten Diaphragmen — im Gegensatz zum Verhalten derselben bei Anwendung der genau parallelen Sonnenlicht-Strahlen — keinen scharfen Lichtkreis liefern, der, durch ein hinter die Röhre gehaltenes Blatt Papier aufgefangen, wesentlich die Einstellung erleichtert. Ein genaues Einstellen der langen Röhren wurde nun in folgender Weise erzielt:

Zuerst liess ich den Lichtstrahl, nachdem er durch ein Diaphragma von schwarzem Papier gegangen war, in die erste Röhre treten und beobachtete mit Hülfe eines um 45° gegen die Axe der Röhre geneigten, am hinteren Ende der Röhre mit der Hand gehaltenen Spiegels, oder auch direct mit dem Auge. das Innere der Röhre. Durch Auf- und Niederbewegen bezw. seitliches Verschieben der Röhre wurde nun deren Lage so lange geändert, bis sich im Spiegel keine Reflexionen der Lichtstrahlen an den Wänden der Röhre mehr zeigten, d. h. diese nicht mehr an einzelnen Theilen blendend hell erschien. Darauf wurde die Richtigkeit der Einstellung noch mittelst eines hinter die Röhre gehaltenen Blattes Papier controllirt, auf welchem sich dann bei Anwendung der Sonne ein heller Kreis, bei Benutzung des electrischen Lichtes wenigstens ein einigermassen gleichförmiges helles Bild zeigen musste. Sodann wurde das zweite Rohr hinter das erste gestellt, und zwar so, dass der Lichtstrahl auf die Mitte der verticalen Glasplatte resp. das Diaphragma auffiel, und im Übrigen wie bei Röhre (1) ver-

fahren. Der Lichtstrahl gelangte darauf auf das total reflectirende Prisma, welches auf einer mit Stellschrauben versehenen Metallplatte stand; letztere wurde mit den Stellschrauben auf Unterlagplatten gesetzt, die auf einer Glasplatte aufgekittet waren. Das Prisma wurde so gestellt, dass der auffallende und der reflectirte Lichtstrahl in derselben horizontalen Ebene lagen, und dass die Hypothenusenfläche des Prismas im Winkel von 45° vom auffallenden Lichtstrahl getroffen wurde. Zu diesem Zwecke wurde mittelst der Stellschrauben derartig die eine Kathetenfläche geneigt und das Prisma so gedreht, dass der darauf fallende Strahl in seine eigene Richtung zurückgeworfen wurde, was an einem in den Gang desselben gehaltenen durchlochten Blatt Papier leicht erkannt werden konnte. Dann wurde das Prisma um seine Axe gedreht, bis der auffallende Strahl die andere Kathetenfläche traf, und dieselbe Einstellung, wie eben beschrieben, auch für diese ausgeführt; endlich wurde nochmals gedreht und ermittelt, ob die Einstellung der ersten Fläche noch richtig war, sonst diese wieder richtig gestellt u. s. f.. bis die Einstellung des Prismas eine genaue war.

Hierauf erfolgte die Aufstellung des letzten Rohres in derselben Weise, wie diejenige der beiden anderen. Die dem Spalte zugekehrte Seite des Rohres war wiederum mit einem Diaphragma versehen. Zum Schluss wurden meist, um nicht ein zu lichtschwaches Spectrum zu erhalten, sämmtliche Diaphragmen. bis auf das letztgenannte, wieder fortgenommen.

Vor der Untersuchung jeder Beobachtungsreihe wurde, eventuell mit Hilfe des Natrium- und des Wasserstoff-Spectrums, zunächst controllirt, ob die Scala noch richtig einstand. Die Beobachtung selbst erfolgte so, dass entweder die Grenze zwischen dem Kernschatten und dem Halbschatten (d. h. der zwischen dem völlig absorbirten und dem völlig absorptionsfreien Theile eines Spectrums liegenden Stelle) mittelst Okularblende fest-

gelegt und darauf die Scala beleuchtet und abgelesen wurde, oder dass mit Hilfe des Fadenkreuzes die Mitten resp. Absorptionsmaxima von Banden eingestellt wurden, worauf die Lage des Fadenkreuzes bei beleuchteter Scala abgelesen wurde. Nur die Lagen sehr schwacher Banden, die sich weder mit Okularblende noch Fadenkreuz einstellen liessen, wurden ohne diese Hilfsmittel direct durch blosses Ablesen der Scala bestimmt

Handelte es sich um vergleichende Untersuchungen, so wurde bei Aufstellung (3) das Collimatorrohr zuerst auf die eine Lösung gerichtet, das Fadenkreuz oder die Blende auf eine Bande etc. eingestellt und die Scala abgelesen; dann wurde das Spectroscop, ohne Blende oder Fadenkreuz zu verschieben, zur Beobachtung der zweiten Lösung um seine Axe gedreht, worauf die Lage des Fadenkreuzes (der Okularblende) mit derjenigen der entsprechenden Bande verglichen werden konnte. Bei etwa eingetretener Aenderung in der Lage der zweiten Bande wurde die Scala dann nochmals nach Einstellung derselben abgelesen. Dieses Verfahren wurde mehrere Male mit abwechelnder Einstellung bald auf die Bande der concentrirten, bald auf diejenige der verdünnten Lösung wiederholt.

Bei der Anordnung (1) wurde natürlich nicht das Spectroscop, sondern der Trogschlitten hin- und herbewegt, während bei Anordnung (2) die Tröge zum Zwecke der Beobachtung jedesmal herausgenommen werden mussten. Die letztere erfolgte für beide Aufstellungsarten in derselben Weise wie bei Anordnung (3) mit Fadenkreuz und Blende.

Bei jedem untersuchten Körper ist die Concentration der Ausgangslösung in Gewichts-Procenten, auf 100 cbcm. der Lösung berechnet, sowie der molekulare Gehalt der

letzteren angegeben. Falls Lösungen in längeren Schichten untersucht wurden, liess ich in der Tabelle bei Angabe der gefundenen Resultate die Absorption des Wassers — als selbstverständlich — unberücksichtigt und erwähnte letztere bei Erörterung der Spectren nur, falls dieselbe auf das betreffende Spectrum in irgend einer Weise von Einfluss war.

Um die Tabellen übersichtlicher zu gestalten, bediente ich mich folgender Abkürzungen:

L = Lichtquelle. In dieser Rubrik bedeutet G: Gaslampe, E: electrisches Licht, S: Sonne.

c = Concentration.

d = Schichtdicke. In dieser Rubrik bedeutet: Pl., dass die betreffende Lösung zwischen Glasplatten untersucht wurde.

Sp. = Spectrum. In dieser Rubrik ist: Tot. Abs. R. = totale Absorption im Roth, Tot. Abs. V. = totale Absorption im Violett; Bde. = Bande; Bde u. Str. = Bande und schmale Streifen; Str. = schmale Streifen. Die Breite solcher Bande ist entweder durch Angabe der beiden Grenzen in Skalentheilen resp. Wellenlängen oder, wo nur eine Zahl (Mitte oder Maximum) angegeben wurde, durch beigefügtes br. = breit oder schm. = schmal, soweit möglich, näher bestimmt. An den Rändern der Kernschatten etwa befindlicher Halbschatten wurde dadurch bezeichnet, dass je nach Lage desselben links oder rechts von der betreffenden Zahl: gr. Hbsch. = grosser Halbschatten, m. Hbsch. = mittlerer Halbschatten oder kl. Hbsch. = kleiner Halbschatten beigefügt wurde. Um auch die relativen Lichtstärken der Banden einigermassen zum Ausdruck zu bringen, wurden die Zahlen der Skalentheile (Wellenlängen) bei geringer Absorption in Klammern gesetzt, bei mittlerer in gewöhnlichem und bei starker Absorption in gesperrtem Drucke

angegeben. Ein Ausdruck wie: kl. Hbsch. (650 — 630) gr. Hbsch. würde also zu bedeuten haben, dass eine matte Bande zwischen den Wellenlängen 650 und 630 liegt, welche nach dem Roth zu von einem kleinen, nach dem Violett zu von einem grossen Halbschatten begrenzt ist.

Ferner bedeutet: Max. = Maximum, Mtt. = Mitte.

Als Serie wurde eine solche Reihe von Lösungen bezeichnet, bei welcher das Product aus Schichtdicke und Concentration ein constantes war; die Reihenfolge solcher Serien wurde mit lateinischen Ziffern angegeben, während die Numerirung der einzelnen Lösungen jeder Serie durch arabische Ziffern erfolgte. Gehörten gewisse Lösungen keiner eigentlichen Serie an, so wurde dies durch Bezeichnung derselben mit kleinen lateinischen Buchstaben ausgedrückt. Befinden sich die letzteren noch in [ ], so bedeutet dies, dass die betreffenden Lösungen (zum Zwecke der Untersuchung zwischen Platten) durch Zusammenreiben von concentrirter Lösung und fester Substanz hergestellt worden waren.

Die Tabellen wurden so angeordnet, dass die Untersuchungen von Salzen einer und derselben Base resp. Säure in einer Tabelle zusammengestellt sind, dabei wurden jedoch öfters der Uebersichtlichkeit wegen nur die hauptsächlichsten Resultate berücksichtigt. Die dort nicht mit aufgeführten Resultate befinden sich dann mit den übrigen zusammen unter den den Tabellen beigegebenen Erläuterungen.

Um den Typus der Spectren in den Hauptzügen wiederzugeben, wurden ausserdem für einen grossen Theil der untersuchten Salze noch Zeichnungen beigefügt.

Obgleich die Lagenbestimmung in den Spectren seit neuerer Zeit fast ausschliesslich durch Angabe der Wellenlängen in Milliontel Millimetern geschieht, so habe ich doch, weil es sich bei meinen Untersuchungen um vergleichende Beobachtungen handelte, diesen Weg

in den meisten Fällen nicht eingeschlagen. Da nämlich die Dispersion in den einzelnen Theilen des Spectrums eine sehr verschiedene ist, so dass z. B. bei dem von mir benutzten Apparate ein Skalentheil im Roth ca. 10,5 μμ, im Indigo aber nur ca. 1,5 μμ entsprach, so lässt sich die Grösse der bei verschiedenen Lagen etwa gefundenen Abweichung durch Angabe derselben in Wellenlängen nicht in entsprechender Weise veranschaulichen, umsomehr, da es häufig ganz unmöglich ist, die Grenzen bei verwaschenen Rändern auch nur auf einen halben Skalentheil genau anzugeben. Hätte ich also bei zwei verschiedenen Lösungen derselben Serie einmal Skalentheil 40, das andere Mal Skalentheil 40,5 abgelesen, so ergäbe dies, in Wellenlängen ausgedrückt, den scheinbar sehr bedeutenden Unterschied, von 5 μμ, während überhaupt vielleicht ein sicher constatirbarer Unterschied gar nicht mehr vorhanden war, von mir auch im Allgemeinen ein halber Skalentheil als solcher nicht angesehen wurde.

Ich glaubte auch schon deswegen meine Angaben in Skalentheilen machen zu dürfen, weil ich es ja bei dem grössten Theil meiner Untersuchungen mit schon hinreichend (in Bezug auf ihren allgemeinen Charakter) bekannten Körpern zu thun hatte, ich also darin nichts Neues bringen konnte. Meine Aufgabe lag auch in einer ganz anderen Richtung. Nur in solchen Fällen, wo ich bisher noch nicht beobachtete Eigenschaften einzelner Spectren anzuführen hatte, geschah dies durch Angabe in Wellenlängen.

Experimenteller Theil.

Bevor mit der Untersuchung von Lösungen begonnen werden konnte, mussten die zu benutzenden Lösungsmittel — destillirtes Wasser und absoluter Alkohol — auf ihre Absorption in den längsten Schichten, welche für beide Lösungsmittel in Frage kamen, geprüft werden. Zu dem Behufe wurde eine 50 cm. lange Röhre mit Alkohol gefüllt und das Spectrum beobachtet. Es zeigte sich keine Absorption, nur liess sich vielleicht ein sehr geringes Matterwerden des ganzen — durch Sonnenlicht erzeugten — Spectrums bemerken.

Das Wasser zeigte bei einer Absorptionsschicht von 512 cm totale Absorption des Roths bis 38 (λ= 687.5) und von da partielle bis 41 (λ=656.3) einen scharfen Streifen von $48^1/_4$—$48^3/_4$ (λ=600.5—597,3) sowie totale Absorption im Violett von etwa 110 (λ=400.5) ab. Die Untersuchung des Wassers bei einer 720 cm. langen Schicht lieferte ein ähnliches Spectrum, doch fiel die partielle Absorption im Roth fort, da die totale bis 41 (λ=656.3) reichte. Die Absorption im Violett begann bei etwa 105 (λ= 408.4). Bei Anwendung einer Schicht von 207 cm zeigte sich noch keine nennenswerthe Absorption.

A. Untersuchungen im Anschluss an diejenigen des Herrn Walter.

Die ersten Untersuchungen, welche ich anstellte, bezogen sich auf einige Substanzen, die schon von Herrn Walter[1]) nach der in der Einleitung gekennzeichneten

[1]) Wiedemanns Annal. der Pysik und Chemie XXXVI 1889 pag. 518 und XXXVII 1889.

Methode einer Untersuchung unterzogen worden waren. Da sich gegen diese Methode nun gewichtige Bedenken erheben liessen, auf welche ich weiter unten noch ausführlicher zurückkommen werde, so habe ich mit fluoresceïnsaurem Ammonium, Magdalaroth und rothem Blutlaugensalz eine Reihe von Versuchen ausgeführt, denen als Norm zu Grunde lag, stets Schichtdicke und Procentgehalt so zu ändern, dass das Product aus beiden constant blieb, oder mit andern Worten, dass der Lichtstrahl auf seinem Wege stets gleich viel Moleküle — innerhalb derselben Versuchsreihe jeder Substanz — durchsetzte.

Die Schlüsse, die Herr Walter aus seinen Beobachtungen gezogen hatte, gipfelten in dem Satze, dass die genannten drei, sowie einige andere von ihm untersuchte Substanzen, in concentrirten Lösungen grössere Molekulargruppen enthielten, die von einer bestimmten Verdünnung an plötzlich in Einzelmoleküle zerfielen. Herr Walter verfuhr bei seinen Untersuchungen in der Weise, dass er die Grenzen der Absorptionen einer näheren Beobachtung unterzog, indem er für die verschiedenen Concentrationen feststellte, wo der farbige Theil des Spectrums in den Halbschatten und dieser wiederum in den Kernschatten überging. Der zwischen diesen beiden Grenzlinien liegende Halbschatten soll nun beim Verdünnen der Lösungen von einer gewissen Concentration an ausserordentlich schnell verschwinden und gleichzeitig dabei der Kernschatten fortschreiten, woraus nach Herrn Walter der bei dieser Concentration eingetretene Molekularzerfall zu folgern sei. Herr Walter benutzte, wie schon erwähnt, bei seinen Untersuchungen immer dieselbe Trogdicke (für jeden Körper) und änderte nur einseitig die Concentrationen.

1) Fluoresceïnsaures Ammonium
in wässeriger Lösung.

Nach Herrn Walter soll bei der Verdünnung 0,02 %

der kritische Verdünnungspunkt erreicht sein. Ich verglich daher zuerst eine 4procentige Lösung von 0,12 cm Dicke mit einer 0.01 procentigen von 48 cm Dicke auf spectroscopischem Wege. Hierbei zeigte allerdings die verdünnte Lösung ein geringes Fortschreiten des Kernschattens nach der violetten Seite hin. Da die Aenderung des Fluorescenzlichtes jedoch erst bei grösseren Verdünnungen deutlich wird, so habe ich dann noch die folgenden Lösungen genauer verfolgt:

Tabelle I.[1])

L	cd	Serie	Lösg.	c	d	Sp. (in Skalenth.)	Bemerkungen.
S	0,47	I	1	1,00	0,47	41	schwach dunkelgrün.
			2	0,47	1	42	stärker.
			3	0,26	1,8	42,5	bed. stärk., hellgr.
			4	0,094	5	43	noch stärker.
			5	0.047	10	43,5	ungefähr gl. stark.
			6	0,019	25	43,8	
			7	0,01	48	44	
S	0,1175	II	1	0,25	0,47	59,5	mittelstark, hellgrün.
			2	0,0047	25	61	stärker.
			3	0,0025	48	61	
S	0,03	III	1	0,0625	0,47	61,5	stark, zieml. gleichartig, hellgrün.
			2	0,0012	25	„	
			3	0,000625	48	„	etwas schwächer.
S	0,0073	IV	1	0,0156	0,47	64,5	stark.
			2	0,000292	25	„	etwas schwächer.
			3	0,000156	48	„	

Wie die Tabelle zeigt, schreitet der Kernschatten beim Uebergang von concentrirten zu verdünnten Lösungen fort. doch erfolgt dies nicht sprungweise bei einem ganz bestimmten Concentrationsgrade, sondern ganz allmählig, den Verdünnungen entsprechend. Was den Halbschatten anbelangt, der ja nach Herrn Walter

[1]) Die unter c angegebenen Zahlen beziehen sich nicht auf die Volumprocente, wie in allen übrigen von den Walter'schen Untersuchungen unabhängigen Beobachtungen, sondern auf die Gewichtsprocente der Lösungen, entsprechend der von Herrn Walter gewählten Ausdrucksweise. Unter Bemerkungen sind die Fluorescenzstärken angegeben.

besonders charakteristisch sein soll, so konnte grade das Gegentheil von dem constatirt werden, was Herr Walter gefunden hatte: der Halbschatten wurde nämlich beim Verdünnen der Lösungen nicht kleiner, sondern grösser.

2. Magdalaroth in alkoholischer Lösung.

Tabelle II.

L	cd	Serie	Lösung	c	d	Sp. i. Skalenth. Bde.	Sp. i. Skalenth. T. Ab. V.	Bemerkungen.
S	0,09542	I	1	0,837	0,114	49—83	ca 95	rostfarben.
			2	0,01916	4,98	49¼—84	„	noch stärker.
			3	0,002593	36,8	49¼—84	„	noch stärker.
S	ca 0,2	II	1	ca 1,75	0,114	—	46,5	sehr gering.
			2	0,0054	36,8	—	47,75	stark.
			3	0,004	50,6	—	48	stark.

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, verhält sich das — von mir übrigens nicht so eingehend als das Fluorescëin untersuchte — Magdalaroth dem letzteren ähnlich.

In Serie (I) bestand das Spectrum aus einer Bande im Gelbblau, sowie totaler Absorption im Violett. Die Ränder der Bande waren nach dem Gelb zu bei allen 3 Lösungen ziemlich scharf, nach dem Blau zu dagegen verwaschen. Das Letztere war auch mit den Rändern der totalen Absorption der Fall, so dass sich bei diesen beiden die Grenzen nicht absolut genau bestimmen liessen. Die Bande schien beim Verdünnen eine ganz geringe Verschiebung nach dem Violett zu erleiden; die totale Absorption änderte sich nicht.

Für Serie (II) wurde eine völlig gesättigte Lösung dadurch hergestellt, dass zur Ausgangslösung der Serie (I) noch Magdalaroth im Ueberschuss zugefügt und das Ungelöste abfiltrirt wurde. Die Lösung zeigte sehr geringe Fluorescenz bei directem Sonnenlichte, im diffusen Tageslichte aber gar keine. Da die Absorptions-

ränder ziemlich scharf begrenzt waren, so liessen sich die Messungen hier sehr genau ausführen: dieselben ergaben eine unzweifelhafte Verschiebung der Grenze beim Verdünnen nach dem Violett zu. Der Halbschatten änderte sich jedoch nicht. Um festzustellen, ob dieser Unterschied nicht von einer etwaigen Verdunstung des Alkohols im kleineren Absorptionsgefässe herrühre, führte ich absichtlich eine geringe Verdunstung des Alkohols in Lösung (1) herbei, fand aber, dass das Spectrum dadurch nicht merklich beeinflusst wurde, während andererseits schon ziemlich viel Alkohol zur Lösung hinzugefügt werden musste, um den Unterschied zwischen Spectrum (1) und (2) auszugleichen.

3. Rothes Blutlaugensalz in wässeriger Lösung.

Tabelle III.

L	cd	Serie	Lösg.	c	d	Sp. in Skalentheilen
S	24,87	I	1	27,3	0,91	73,5
			2	5	4,98	„
			3	1,7	14,59	„
			4	0,516	48,2	„
S	4,23	II	1	9	0,47	77,5
			2	4,23	1	„
			3	2,35	1,8	„
			4	1,5	2,8	„
			5	0,85	25	„
			6	0,17	5	„
S	3,112	III	1	27,3	0,114	79
			2	3,41	0,9114	„
			3	0,311	10,01	„
			4	0,06	48,2	„
S	0,1938	IV	1	1,7	0,114	86,5
			2	0,213	0,911	86,5
			3	0,04	4,98	86
			4	0,013	14,59	86,25

Wie aus der vorstehenden Tabelle hervorgeht, findet beim rothen Blutlaugensalz, welches eine ein-

seitige Absorption vom Blau beginnend zeigt, überhaupt keine Lagenänderung des Kernschattens statt, selbst wenn man sehr concentrirte mit stark verdünnten Lösungen vergleicht. Auch der Halbschatten zeigte keine Aenderung. Im Anschluss hieran möchte ich noch darauf hinweisen, dass Lösungen von Blutlaugensalz, wenn sie einige Zeit gestanden haben, beim Oeffnen der Flasche den Geruch der Blausäure — ein Zeichen der Zersetzung — von sich geben. Diese Zersetzung scheint besonders stark in den verdünntesten Lösungen stattzufinden: denn während sich in diesen nach mehrtägigem Stehen ein ziemlich bedeutender Niederschlag (wahrscheinlich wohl Eisenhydrat) abgesetzt hatte, blieben die concentrirten Lösungen selbst nach monatelangem Aufbewahren klar. Es dürfte sich daher empfehlen, die zu untersuchenden Lösungen möglichst bald nach der Herstellung zu verwenden.

Bei dem rothen Blutlaugensalz bestätigt sich das Beer'sche Absorptionsgesetz in vollem Umfange. Die Abweichungen, welche Herr W. fand, müssen daher in den Bedingungen liegen, unter denen derselbe seine Untersuchungen angestellt hat. Die Erklärung der Resultate des Herrn Walter dürfte folgende sein:

Im Allgemeinen ist die Gestalt der Kurve, welche die Absorption als Function der Wellenlänge darstellt, eine der Fig. 6 ähnliche; dieselbe zeigt einen Inflectionspunkt. Eine Absorption, d. h. ein Unterschied zwischen helleren und dunkleren Stellen des Spectrums, wird für das Auge bei einem bestimmten Helligkeitsunterschiede vorhanden sein, der von der gesammten Helligkeit abhängt. Herr Walter bringt nun immer verdünntere Lösungen in denselben Trog und erhöht so die Gesammthelligkeit des durchgehenden Lichtes: an den Stellen schwacher Absorption sinkt hierdurch der Helligkeitsunterschied unter die Unterschiedsschwelle. Bei zunehmender Helligkeit tritt dann ein Zurückweichen des

Absorptionstreifens ein, und zwar geschieht dies in dem Bereich (ab) schneller als in dem Bereich (bc).

Dass in der That Helligkeitsunterschiede des Gesammtspectrums die Resultate des Herrn Walter bedingen, geht auch daraus hervor, dass man die Halbschatten beliebig gross und klein machen kann, wenn man die Helligkeit des einfallenden Lichtes durch das Drehen von zwei hintereinander gestellten Nicol'schen Prismen, welche man vor die Absorptionströge bringt, ändert, wie von mir angestellte Versuche bewiesen.

Die Verhältnisse beim Fluorescëin und dem Magdalaroth liegen übrigens weit complicirter als beim Blutlaugensalz, indem hier die Fluorescenz dieser Substanzen, beim fluorescëinsauren Ammonium auch noch die leichte Zersetzbarkeit des Salzes durch das Wasser, eine Rolle spielt.

Die ganz allgemeine Thatsache, dass die Fluorescenz mit Zunahme der Concentration abnimmt, findet in der von Herrn E. Wiedemann entwickelten Theorie der Fluorescenzerscheinungen ihre Erklärung, indem mit zunehmender Concentration die Dämpfung zunimmt. Die Aenderungen in der Intensität der Fluorescenz sind jedenfalls selbst die Ursachen für die Aenderungen in der Absorption.

Wenn Herr Walter nun aus seinen Beobachtungen den Schluss gezogen hat, dass das Beer'sche Absorptionsgesetz nicht eine strenge Giltigkeit beanspruchen kann, so hat derselbe, wie aus meinen Untersuchungen des Fluorescëins und Magdalaroths (sowie auch anderer im Folgenden besprochenen Substanzen) hervorgeht, eine an sich richtige Behauptung aufgestellt. Die Begründung derselben steht aber keineswegs auf unanfechtbarer Basis, wie die von mir ebenfalls ausgeführte Untersuchung des Blutlaugensalzes deutlich zeigt, bei welcher sich grade das Beer'sche Gesetz, den entgegengesetzten Angaben des Herrn Walter zuwider, bestätigt findet.

Auch in der Auswahl seiner Substanzen ist Herr W. nicht ganz einwandsfrei verfahren, da z. B. Eisenchlorid, welches er zu seinen Versuchen verwendete, in wässeriger Lösung, wie bekannt, eine Zersetzung in Eisenhydrat und Salzsäure erleidet, weshalb also eine etwa beobachtbare Abweichung vom Beer'schen Gesetze nicht ohne Weiteres dem Zerfall der Molekularcomplexe zugeschrieben werden darf.

Diese wenigen Versuche, welche gewissermassen gleichzeitig als Probe auf die praktische Verwerthbarkeit meiner Methode dienten, zeigen schon zur Genüge deren Vorzüge, die darin bestehen, einerseits vor — sonst leicht zu begehenden — Irrthümern zu bewahren und andrerseits im Spectrum wirklich auftretende Aenderungen in der richtigen Weise erkennen zu lassen.

Die weiteren Untersuchungen beziehen sich auf folgende VI Gruppen von Verbindungen:

I. Chromsalze in wässeriger Lösung und fest.
II. Metallsaure Kaliumsalze in wässeriger Lösung.
III. Kupfersalze in wässeriger Lösung.
IV. Uransalze in wässeriger Lösung.
V. Cobaltsalze in wässeriger und alkoholischer Lösung.
VI. Organische Farbstoffe in wässeriger und alkoholischer Lösung.

B. II. Theil der Untersuchungen.

I. Chromsalze.

Wässerige Lösungen resp. fest (hierzu Fig. 8).

1. **Chromalaun** $Cr_2(SO_4)_3, K_2SO_4 + 24$ aq. Molek.-Gewicht 999, wässerige Lösung. Concentration der Ausgangslösung: 14 gr. in 100 cbcm. Lösung = ca. $^1/_7$ Molekül in 1 Liter. Die grösste erreichte Verdünnung beträgt 1 : 2232.7 = 1 Molekül in 15620 Litern Lösung.

a) Serie (I.) Die Schichtdicken, in welchen die 4 Lösungen dieser Serie untersucht wurden, waren: $d_1 = 0{,}114$, $d_2 = 0{,}911$, $d_3 = 4{,}98$, $d_4 = 36.8$ cm. Die Absorption war, da der Werth von dc (= 1,687) sehr klein war, nur gering; sie äusserte sich lediglich als totale Absorption am Ende des Violetts, wo sie dicht hinter der H-Linie ihren Anfang nahm. Eine wesentliche Abweichung der Spectren der einzelnen Lösungen untereinander liess sich nicht beobachten.

b) Serie (II) bestand aus 2 Lösungen ($c_1 = 14$, $d_1 = 0{,}3227$, $d_2 = 720.5$). Lösung (1) zeigte eine Absorptionsbande, deren Maximum bei λ 577 liegt, sowie totale Absorption von λ 427 etwa ab. Lösung (2) hingegen, welche grün erscheint, während die Lösung (1) im directen Lichte von violetter Farbe ist, zeigt keine Absorptionsbande; dafür rückt aber die Grenze der totalen Absorption bedeutend nach dem rothen Ende vor, und während bei der concentrirten Lösung ausserdem das Blau völlig klar ist, liegt dasselbe bei der verdünnten schon im Halbschatten. Wenn Chromalaunlösung erwärmt wird, so nimmt dieselbe, wie bekannt, eine grüne Färbung an. In dieser Modification untersucht, zeigt Lösung (1) eine grössere Absorption im Blau als vorher, verhält sich dann also hierin ähnlich wie Lösung (2); doch bleibt dabei die Absorptionsbande ungeändert.

Tabelle IV.

Subst.	L	cd	Serie	Lös.	c	d	Sp. (in Wellenlängen.) T. Abs. R.	Str. und Bde.	Abs. V.
Chromalaun	S	1.687	I	1	14,8	0,114	—	—	398
	„	„	„	2	1.85	0,911	—	—	398
	„	„	„	3	0,343	4,98	—	—	396½
	„	„	„	4	0,0456	36,8	—	—	369½
	E	4,5178	II	1	14	0,3227	—	Bde: Max. 577	427
	„	„	„	2	0,00627	720,5	—	keine Bde.	part. 494, tot. 452
	E	13,35	III	1	14,8	0,902	768	Str: 677.1-670.1; (640?); Bde: gr.H. 608.6-563 gr. H	H. tot. ca 437.7
	„	„	„	2	0,2638	50.6	745	Str: 672 ; (640?); Bde: gr. H. 608,6-563 gr. H	Hbsch. ca 440
	„	„	„	3	0,06609	202	730	Str: 672 ; (640?); Bde: gr. H. 608,6-568 gr. H	Hsch. ca 450,3
	S	„	„	3	0,06609	202	730	Str: 672 ; (640?); Bde: gr. H. 623-568 gr. H.	Hsch. ca 447,5
	S	„	„	4	0,026	513,2	700	— — ; — ; Ble: gr. H. 615-579 gr. H.	Hsch. ca 480,8
Sulfat	S	—	a		conc.	2.77	—	Str: 687,5 und 648,1	—
Acetat	S	—	a		5,33	0,9	—	Str: (709); (672—666,7); (651—648,1); br. Bde: Max. 602,1	—
	E	0,5884	I	1	5,33	0,1104	—	br. Bde: Mtt 560	k. part A, tot. 402,
				2	0,000817	720.5	—	„ „ 560	part 478, tot. 431.
Oxalat	S	—	a		conc.	0,9	—	Str: 690.5—680; br. Bde; Max ca 589,2	—
	E	0,7597	I	1	6,6	0,1151	—	br. Bde; Mtt. 549	keine tot. Abs.
				2	0,00105	720,5	—	„ „ „ 544 (etwas matter)	part. 469 tot. 421
Oxals. Chrom. Kali	S	—	a		conc.	1,7	—	Str: 697; br. Bde: Max ca 589.2	—
Oxals. Chrom. Ammon.	E	—	a		fest	Dünnschliff	—	Str: (720); **798,5 – 701**; (687.5); (677,1); 664; br. Bande: **639.8 – 507.7.**	—

35

c) Serie (III) bestand aus 4 Lösungen ($c_1 = 14.8$. $d_1 = 0{,}902$; $d_2 = 50.6$, $d_3 = 202$; $d_4 = 513{,}2$ cm.).

Das Spectrum zeigte eine beim Verdünnen immer grösser werdende, ursprünglich sehr geringe totale Absorption im Roth. Bei $\lambda = 672$ lag ein schmaler Streifen, der allmählig in den verdünteren Lösungen schwächer wurde und in Lösung (4) ganz verschwand. Wahrscheinlich befand sich ausserdem noch eine sehr matte Absorptionslinie in der Gegend von $\lambda = 640$, die bei Lösung (4) ebenfalls völlig unsichtbar war. Die breite Bande (bei der concentrirten Lösung zwischen λ 609 und 563, bei der verdünnsten zwischen λ 615 und 579 gelegen) wurde beim Verdünnen schmäler, was sich besonders deutlich bei Lösung (4) zeigte, während die Absorption im Violett mehr und mehr zunahm. Diese Beobachtung deckt sich also mit derjenigen in Serie (II), wo die breite Bande beim Verdünnen der Lösung (1) sogar ganz verschwand, während die totale Absorption im Violett wuchs.

2) **Essigsaures Chromoxyd** $Cr(C_2H_3O_3)_3 + H_2O$. Molek.-Gewicht 247,3. Wässerige Lösung. Die Concentration der Ausgangslösung betrug 5,33 % = $^2/_9$ Molekül in 1 Liter Lösung, die Verdünnung 1 : 6526 = 1 Molekül in 29356 Litern.

a) In Schichtdicke 0.9 cm untersucht, zeigt die Ausgangslösung ein Spectrum, welches aus 3 matten Streifen bei λ 700; λ 672 — λ 666,7 und λ 651 — λ 648, sowie einer breiten Bande mit dem Maximum λ 602.1 bestand.

b) Serie (I). Wie aus der Tabelle hervorgeht, unterscheiden sich die beiden Lösungen der Serie besonders durch die Grösse der Absorption im violetten Ende. Während bei der concentrirten Lösung ($c_1 = 5{,}33$, $d_2 = 0{,}1104$) überhaupt keine oder doch nur sehr geringe Absorption im Violett zu constatiren ist, zeigt sich in der verdünnten Lösung ($d_2 = 720{,}5$) eine be-

deutende partielle und weiterhin eine sehr grosse totale Absorption im Violett. Die Absorptionsbande bei λ 560 blieb beim Verdünnen ungeändert (im Gegensatz zum Chromalaun, wo diese Bande beim Verdünnen verschwindet). Vielleicht fand bei der concentrirten Lösung ausserdem noch eine ganz kleine Absorption im Roth statt, die sich in der verdünnten Lösung, falls überhaupt vorhanden, natürlich schon deshalb nicht feststellen liess, weil auch das Wasser in dieser Spectralregion Absorption zeigt.

3) **Oxalsaures Chromoxyd** $Cr_2(C_2O_4)_3$. Molekular-Gewicht 369. Wässerige Lösung. Concentration: 6,6 gr. in 100 cbcm. Lösung = 1 Molekül in 5,6 Litern. Die Verdünnung betrug 1 : 6260 = 1 Molekül in 35000 Litern. Das Salz ist schwer löslich.

a) Die concentrirte Lösung in Schriftdicke 0,9 ergab ein Spectrum, welches aus einem Streifen bei λ 690,5 — λ 680 und einer breiten Bande mit dem Maximum λ 589,2 bestand.

b) Serie (I.) Die Absorptionsbande war in beiden Lösungen dieser Serie ($c_1 = 6,6$, $d_1 = 0,1151$; $d_2 = 720,5$) ziemlich breit mit verwaschenen Rändern und besass somit den gewöhnlichen Typus der Chromsalze. Dieselbe lag bei λ 549 resp. 544, also weiter nach dem violetten Ende zu, als beim Chromalaun und -Acetat. Die Bande war in Lösung (2) etwas matter als in Lösung (1), bei welcher auch keine Absorption im Violett stattzufinden schien, während letztere in Lösung (2) (ähnlich wie dies schon bei den vorher untersuchten Chromsalzen der Fall war) sehr grosse Ausdehnung annahm.

Trotz der beim Chromacetat und -oxalat erreichten ganz bedeutenden Verdünnungen lagen die Absorptionsbanden, worauf ich besonders hinweisen möchte, nicht übereinstimmend.

4) Concentrirte **Chromsulfatlösung** zeigte in Trog 2,77 cm. zwei Streifen: bei λ 687.5 und λ 648,1.

5) In Trog 1,7 cm. untersuchte concentrirte Lösung von **oxalsaurem Chromoxydkali** lieferte einen Streifen bei λ 697 und eine breite Bande, deren Maximum ungefähr bei λ 589,2 lag.

6) Das Spectrum von festem **oxalsaurem Chromoxydammoniak** bestand aus Streifen bei : λ 720 (schwach); λ 708,5 — λ 701 (stark); λ 687,5(sehr schwach und schmal); λ 677,1 (schwach und schmal); λ 664 (etwas stärker und breiter als der vorgenannte), sowie einer breiten starken Bande bei λ 639,8 — λ 507,7.

II. Metallsaure Kaliumsalze

1. Uebermangansaures Kali ($KMnO_4$). Mol.-Gew. = 158. Wässerige Lösung. Die Ausgangslösung enthielt 4,88% Substanz = ca. 0,32 Molek. in 1 Liter: die grösste Verdünnung entsprach ca. 1 Molekül in 128000 Litern Lösung.

Tabelle V.

L	cd	Serie	Lösg.	c	d	Sp. (in Skalentheilen).
S	—	a	—	4,88	Pl.	schm. Bde. b.: 52,5; **57,5**; **62**; 67,5 und 71,5.
S	0,1781	I	1	4,88	0,0367	kl.H. 50-83 g.H. | T. A.V.117 | vorher
			2	0,196	0,911	„ 51,5-81 „ | „ 120 | gr. H.
S	0,00631	II	1	0,196	0,0322	52-53,5 **56,5-59** **62-64,5** 67-69,5
			2	0,0022	2,84	52-53,5 **57-59** **61,5-64,5** 67-70
			3	0,000124	50,85	52-53,5 **56,5-58,5** **61,5-65** 67,5-70

a) Die Ausgangslösung, zwischen Platten untersucht, lieferte ein Spectrum mit 5 schmalen Banden; bei sehr schwacher Beleuchtung des Spectrums schien es sogar, als wenn hinter dem letzten Streifen noch einige andere lägen. Die zweite und dritte Bande waren am dunkelsten.

b) Die beiden Lösungen der Serie (I) ergaben eine breite Bande, die vom Gelb bis zum Grün sich erstreckte, sowie partielle und totale Absorption im Violett. Die Bande war in Lösung (1) breiter wie in Lösung (2); ebenso war auch die totale Absorption bei ersterer grösser als bei letzterer. Das Spectrum der Lösung (1) erschien übrigens im Ganzen etwas lichtschwächer als das der Lösung (2).

c) In Serie (II) traten vier Banden auf, von denen die zwei mittelsten relativ am dunkelsten waren. Innerhalb der 3 Lösungen dieser Serie liessen sich keine spectroscopischen Abweichungen constatiren.

Obgleich eine völlig genaue Einstellung der Banden infolge ihres verwaschenen Charakters nicht gut möglich ist, scheint doch Serie (a) sich von Serie (II) nicht nur durch Vorhandensein eines **5.** Streifens zu unterscheiden, sondern bei derselben auch eine kleine Verschiebung der Streifen, besonders des 3. und 4., nach dem Roth zu stattzufinden.

---

2. Kaliummono- und Kaliumdichromat.

K_2CrO_4, Mol.-Gew. 194,5 — $K_2Cr_2O_7$, Mol.-Gewicht 242,5.

Wässerige Lösungen.

Tabelle VI.

Subst.	L	cd	Serie	Lösung	c	d	Sp. (in Skalentheilen).
Kaliumchromat	S	76,8	I	1	42 86	1,663	Tot. Abs. V. 67,3, vorh kl. Hbsch.
				2	1,52	50,45	„ 67,3, „ „
	S	4.929	II	1	42,86	0,115	Tot. Abs. V. 74,5, vorh. mittl. H.
				2	1,86	2,66	„ 73,75 „ „ „
				3	0,098	50,45	„ 73,5 „ „ „
Kaliumdichromat	E	0,878	I	1	7,7	0,114	Tot. Abs. V. 68,75, vorh. Hbsch.
				2	0,317	2,77	„ 69,25 „
				3	0,0174	50,45	„ 69,75 „

1) **Kaliumchromat**: Concentration der Ausgangslösung: 42,86 % = ca. 2,2 Molekül in 1 Liter Lösung. Die grösste Verdünnung betrug 1 : 440 = ca. 1 Molekül in 200 Litern.

Sowohl in Serie (I) wie in Serie (II) absorbiren die verdünnten Lösungen mehr als die concentrirten. Die Absorption besteht in einseitigem Auslöschen des violetten Endes. Der Halbschatten in Serie (I) ist gering und ändert sich in allen 3 Lösungen nicht: derjenige der Serie (II) ist grösser, bleibt aber ebenfalls constant.

Bemerkenswerth ist, dass die Verschiebung der Grenzen beim Verdünnen in entgegengesetztem Sinne wie gewöhnlich erfolgt.

2) **Kaliumdichromat**: Concentration der Ausgangslösung: 7,7 % = ca. $^1/_3$ Molekül in 1 Liter Lösung. Grösste Verdünnung: 1 : 442 = ca. 1 Molekül in 1350 Litern.

Das Spectrum besteht in totaler Absorption im Violett mit vorher befindlichem Halbschatten. Die concentrirte Lösung absorbirte am meisten: auch schien der Halbschatten dort am grössten zu sein. Partielle wie totale Absorption werden beim Verdünnen allmählig geringer.

III. Kupfersalze.

In wässeriger Lösung wurden folgende Salze untersucht: Kupfervitriol, Kupferacetat und Kupferbromid.

1) **Kupfervitriol**: $CuSO_4 + 5aq$ Molekular-Gewicht = 249.5. Wässerige Lösung. Concentration der Ausgangslösung: 27 gr. in 100 cbcm. = ca. 1 Molekül in 1 Liter Lösung. Die grösste Verdünnung, welche angewendet wurde, betrug 1 : 2217, also etwa 1 Molekül in 2050 Litern.

Das Spectrum bestand in beiden untersuchten Serien aus einseitiger totaler Absorption in Roth.

Tabelle VII.

Subst.	L	cd	Serie	Lösg.	c	d	Sp. (in Skalentheilen).
Kupfervitriol	S	8,713	I	1	27	0,3227	Tot. Abs. R. 38,5, vorh. gr. Hbsch.
	„	„	„	2	1,75	4,98	„ 38,5 „ Hbsch.
	„	„	„	3	0,2368	36,8	„ 39 „ Hbsch.
	„	„	„	4	0,01218	715,4	„ 41,75 „ kl. Hbsch.
	S	24,6	II	1	27	0,911	Tot. Abs. R. 42,75
	„	„	„	2	4,94	4,98	„ 43
	„	„	„	3	0,66883	36,8	„ 43
	„	„	„	4	0,03439	715,4	„ 46,25
Kupferacetat	E	0,851	I	1	7,4	0,115	Tot. Abs. R. 40; Tot. Abs. V. 112
	„	„	„	2	0,00119	715,4	„ 41,75; „ 105
	E	1,702	a	—	0,00238	715,4	Tot. Abs. R. 42; Tot. Abs. V. 105
Kupferbromid	E	—	a	—	50	Pl.	Tot. Abs. R. ger.; Bde.: H. 55—73 H. Part. Abs. V. 75-90; Tot. Abs. V. 90.
	S	1,970	I	1	50	0,0394	Tot. Abs. R. 39; Tot. Abs. V. 57
				2	0,372	5,3	Tot. Abs. R. s. ger.; keine T. A. V.

a) Die Ergebnisse für Serie (I) sind folgende: die Grenze der totalen Absorption lag in Lösung (1) ($c_1 = 27$, $d_1 = 0{,}3227$) bei dem Skalentheil $38^1/_2$, ebenso auch in Lösung (2) mit $d_2 = 4{,}98$, während dieselbe in Lösung (3) ($d_3 = 36{,}8$) bei 39 und endlich in Lösung (4) ($d_4 = 715{,}4$) bei 41,75 lag.

Da in der letztgenannten Lösung die Grenze der totalen Absorption nahe derjenigen sich befindet, welche schon Wasser für sich allein bei Anwendung der Schichtdicke 715,4 cm zeigt, und da der Unterschied der Absorptionsgrenzen bis zur Lösung (3) verhältnismässig gering ist, so wurde für

b) Serie (II) die Schichtdicke, unter Beibehaltung derselben Concentration wie in Serie (I), so gewählt, dass die Grenze der Absorption schon in der dünnsten Schicht jenseits Skalentheil 41 lag. Die Trogdicken waren folgende: $d_1 = 0{,}911$, d_2 bis d_4 wie in Serie (I).

Hierbei ergab sich nun, dass in der That eine Vergrösserung der Absorption beim Verdünnen stattfindet, da der Kernschatten von $42^3/_4$ bis $46^1/_3$ vorrückte.

2) **Kupferacetat**. $Cu(C_2H_3O_2)_2 + aq$. Molekular-Gewicht 199. Wässerige Lösung. Concentration der Ausgangslösung: 7,4 gr. in 100 cbcm. Lösung = 1 Molekül in 2,7 Litern. Die grösste Verdünnung beträgt: 1 : 6220 = 1 Molekül in 16,794 Litern Lösung.

In Serie (I) wurde die Ausgangslösung bei der Schichtdicke 0,115 cm. und die entsprechend verdünnte Lösung (2) bei der Schichtdicke 715,4 untersucht. Letztere Lösung absorbirt etwas mehr Roth als Lösung (1), wo die Absorptionsgrenze bei 40 liegt, während dieselbe in Lösung (2) bis $41^3/_4$ vorrückt. Da das Wasser erst von 41 ab total absorbirt, so bleibt von diesem Vorrücken des Kernschattens in Lösung (2) immerhin noch etwas für die Acetatlösung übrig. Im Violett hingegen rührt die Vergrösserung der totalen Absorption, welche in der verdünnten Lösung stattfindet, nur vom Wasser her.

Um zu constatiren, ob eine Verstärkung der Concentration bei der verdünnten Lösung einen wesentlichen Einfluss ausübt, wurde die Concentration der Lösung (2) verdoppelt. Eine Wirkung liess sich jedoch kaum bemerken.

3) **Kupferbromid**. $CuBr_2$. Molek.-Gewicht: 223,5. Wässerige Lösung.

Concentration der Ausgangslösung: 50 gr. in 100 cbm. Lösung = ca. 2 Moleküle in 1 Liter. Die concentrirte Lösung war von braunrother Farbe, während schon verhältnissmässig wenig verdünnte Lösungen grüngelb gefärbt erscheinen. Die bei den Untersuchungen erreichte Verdünnung betrug 134,5 = ca. 1 Molekül in 67 Litern. Beim Herstellen der verdünnten Lösung trübte sich diese ein wenig, wahrscheinlich infolge Ausscheidens von basischem Salze.

a) Besonders bemerkenswerth ist das Spectrum der Lösung (a), die zwischen Platten untersucht wurde, weil die Kupfersalze sonst nur totale Absorptionen im Roth, zuweilen auch im Violett zeigen, eine Bandenbildung jedoch, wie im vorliegenden Falle, sich wohl sehr selten nur beobachten lassen dürfte. Die Bande erstreckte sich von 55—73 (mit Halbschatten an beiden Grenzen). Die totale Absorption im Roth war nur gering. diejenige im Violett jedoch ziemlich gross; dieselbe reichte bis 90 ; die partielle Absorption begann schon bei 75.

b) Serie (I). Die beiden Lösungen derselben unterscheiden sich ganz wesentlich von einander:

Während Lösung (1) ($c_1 = 50$, $d_1 = 0{,}0344$) neben kleiner totaler Absorption im Roth eine sehr grosse im Violett erkennen lässt, absorbirte Lösung (2) ($d_2 = 5{,}3$) fast gar nichts mehr. Von einer weiteren Verdünnung der Lösung (2) wurde bei der Geringfügigkeit der erhaltenen Absorption, die ja einer wesentlichen Aenderung kaum mehr unterliegen konnte, abgesehen.

Die bei der Untersuchung der Kupfersalze gewonnenen Resultate lassen sich dahin zusammenfassen, dass die Sulfatlösung beim Verdünnen eine Zunahme der Absorption im Roth zeigt, dass dasselbe — in geringerem Grade — bei dem nur wenig absorbirenden Acetat der Fall zu sein scheint, und dass endlich beim Bromid infolge intramolekularer Vorgänge, die sich durch Farbenwechsel der Lösung zu erkennen geben. wesentliche, in bedeutender Veringerung der Absorption bestehende, Veränderungen auftreten. Auch die grüne Kupferbromidlösung absorbirt, ebenso wie die Acetatlösung, nur wenig.

IV. Uransalze.

Zur Untersuchung gelangten nur Uranylsalze und zwar: Nitrat, Sulfat, Acetat und Oxalat. Um den Salzgehalt der concentrirten Lösungen zu ermitteln, wurden dieselben analysirt. Die näheren Daten dieser Analysen sind am Schlusse dieses Abschnitts zusammengestellt.

1) **Urannitrat** ($UO_2(NO_3)_2 + 6\ H_2O$). Molekular-Gewicht 503. Wässerige Lösung. Die hergestellte Ausgangslösung enthielt 103.855 gr. Substanz in 100 cbcm. = ca. 2 Moleküle in 1 Liter. Farbe gelb. Die grösste Verdünnung betrug ca. 1 : 9000 = 1 Molekül in ca. 4400 Litern.

a) Die ursprüngliche Lösung lieferte bei Trogdicke 0,902 cm. ein Spectrum, das eine Bande zwischen 71,5 und 73 sowie totale Absorption des Violetts zeigte. Um zu constatiren, ob durch Schichtverringerung die totale Absorption sich in Banden auflösen würde, wurde dieselbe Lösung dann in Trog 0,502 und endlich in Trog 0,115 untersucht. Die totale Absorption rückte dabei bis zum Theilstrich 82 resp. 94, wodurch zuerst eine Bande zwischen $76^3/_4$ und $78^1/_4$ und unter Anwendung des Troges 0,115 auch noch eine Bande in der Gegend des Theilstriches 83 in Erscheinung trat. Die nunmehr sichtbaren 3 Banden waren jedoch schon sehr matt. Weitere Banden liessen sich nicht erzeugen, da eine Verdünnung der Lösung im Troge 0,115 (bis etwa auf das Doppelte) zwar ein Verschwinden der angegebenen Banden, aber keine Bildung neuer im violetten Theile des Spectrums veranlasste.

Tabelle VIII.

Subst.	L	cd	Serie	Lösg.	c	d	(Sp. in Skalentheilen). Bde.			P. Abs. V.	T. Abs. V.
1. Urannitrat.	E	93,6	a	—	103,9	0,902	71,5—73	—	—	—	78, vorher kl. Hbsch.
	„	51,95	b	—	103,9	0,5	71,5—73	76,75—78,25	—	—	82
	„	33,5	I	1	103,9	0,3227	71,5—73	77,5—78,5	—	—	Hbsch. 85
	„			2	0,662	50,6	71,5—73	77,5—79	83—85	—	92,5
	„	23,9	c	—	0,1153	207,3	72—73¼	77¼—79¾	83¾—84¾	—	ca. 89
	„	11,9485	d	—	103,9	0,115	(71,5—73)	(77,5—79)	(83—85)	—	94
	„	9,35	II	1	10,39	0,902	(72,4)	(77,5)	(83,8) ?	—	ca. 90
				2	0,01826	512	(71,9)	(77,5)	(83) ?	—	ca. 87
				3	0,01143	818	(71,1)	(76,4)	(83¾) ?	—	ca. 83
2. Sulfat.	S	6,616	I	1	57 48	80,1151	70—72	74¾ - 77¾	80—84	85,5	?
				2	0,13	50,85	70—72,5	75,5—78	80,5—83,5	86	94 ?
				3	0,0319	207,3	(70,5—72,5)	75,5—78	81—83,5	86,5	90½
				4	0,01292	512	(70,5—72)	75,5—78	80,5—84	86¼	95 ?
	S	3,208	a	—	0,00645	512	(70—72)	(75,5—78)	(80—83,75)	86	?

Tabelle VIII. (Fortsetzung.)

Subst.	L	cd	Serie	Lös.	c	d	Sp. (in Skalentheilen) Bande						Abs. V.
3. Acetat.	E	19,688	a	—	11.856	1.663	(70--72)	74—76,5	—	—	—	—	—	80¼
	„	10.789	b	—	11.856	0,902	(71)	74.5—76.75	**80—82**	87 ?	—	—	—	89 ?
	S	3,367	c	—	3,7	0,91	—	—	(81—82)	86--87.5	92—94	98.5—101	?(106-107)	ca 113
	S	3.835	1	1	11,856	0,3227	—	—	(80.5—82)	**86--88**	91.5-93.5	(98—100)	?(105-107)	117
				2	0,0753	50,85	(71)	(76)	(81)	—	—	—	—	89½
				3	0.01845	207.3	(71)	(75¾)	?	—	—	—	—	?
	S	2,81	d	—	0,005506	512	69¾--72¾	74¼--77¾	—	—	—	—	—	part. 80 tot, 87½
	„	1,66	e	—	0,005506	304,7	69¾--72¾	75—77	—	—	—	—	—	part.80,5 tot.89
	„	1,41	f	—	0,002753	512	(69¾--72¾)	(75 –77)	—	—	—	—	—	part.81,tot.89?
	„	0,8388	g	—	0,002753	304,7	(69¾--72¾)	(75 –77)	(81—84)	(85¼-90) ?	—	—	—	tot. ca 91
	E	0,5361	h	—	0,0753	20,4	70—72	74½--77	79—83	—	—	—	—	part. 85 tot. ca 92
4. Oxalat.	E	1,599	I	1	0,9554	1,663	—	(76¼-79¼)	81.5--85	87.5-91	—	—	—	part. ca 92
				2	0.0634	25,2	—	(77—79)	81.5-84¼	86.5-90	—	—	—	dito
				3	0,003103	512	(70—72)	74¾--77¼	80--83	—	—	—	—	part. 86 tot. ca 93½
	E	0,9455	a	—	0,003103	304,7	(69½--72)	(75—77½)	81—83½	? (86½-90)	—	—	—	part. 91 (od. 86.5)
	„	0,7092	b	—	0,001385	512	(70—72)	(75—78)	(80—83)	(86-90) ?	—	—	—	dito
	„	1.663	c	—	ca 1	1,663	(71—72,5)	76.5—79.5	81 5—85	87,5-90.5	(92-95)	(98-100)	(104-106)	part. ca 108
	E	0,911	II	1	ca 1	0,911	(71—73)	(77—79)	82—85	87-90,5	(93-95)	—	—	part. nicht genau bestimmbar: ca 96½
				2	0,018	50,6	(71—72,5)	(77--79	82—85	87-90.5	(94-96) ?	—	—	

b) Serie (I). Die Lösung (1) — Concentration 103,9 %, Schichtdicke 0,3227 cm. — zeigte 2 verwaschene, nicht sehr starke Absorptionsbanden, die bei 71,5—73 und 77,5—78,5 lagen. Die totale Absorption im Violett lag bei etwa 85 und zeigte einen Halbschatten. Lösung (2), in Schichtdicke 50,6 untersucht, wies ausser den beiden in Lösung (1) beobachteten Banden noch eine dritte bei $83^1/_2-85$ auf und absorbirte ausserdem auch viel weniger Violett als Lösung (1). Der Zusatz einiger Tropfen concentrirter Lösung zur Lösung (2) änderte am Spectrum nichts, ein Zeichen dafür, dass die gefundenen Abweichungen nicht etwa auf Rechnung des beim Herstellen jeder Lösung unvermeidlichen — natürlich äusserst geringfügigen — Fehlers gesetzt werden könnte, der durch die volumetrische Methode bedingt ist.

c) 2 cbcm der Ausgangslösung wurden auf 1799 cbcm verdünnt in der Röhre 207,3 untersucht (in der Tabelle als Lösung (a) bezeichnet). Das Spectrum bestand aus 3 Banden: $72-72^1/_4$; $77^1/_4-79^3/_4$ und $83^3/_4-84^3/_4$; dahinter zeigte sich totale Absorption des Violetts von etwa 89 an. Die Lage der drei Banden hatte sich also im Vergleich zu derjenigen der früher beobachteten Nitratspectren nicht geändert. Da die Banden ziemlich kräftig hervortraten, so war ihre Lage gut zu bestimmen.

Um zu einer noch grösseren Verdünnung zu gelangen, wurde dann die Lösung nach der Untersuchung so weit aus dem Absorptionsrohre abgelassen, dass nur noch eine Flüssigkeitssäule von 84.5 cm in demselben zurückblieb, worauf der Rest der Lösung mit Wasser, bis die Röhre gänzlich gefüllt war, verdünnt wurde. Nachdem die neue Lösung gut durchgemischt war, wurde das Spectrum (unter Anwendung eines Cobaltglases untersucht, wobei sich merkwürdiger Weise ergab, dass ausser den 3 Banden, die schon bisher beob-

achtet worden, und deren Lage auch hier keine Aenderung erlitten hatte, noch weitere drei Banden herauszutreten schienen, die ihren Absorptionsbezirk bei den Theilstrichen 88—90, 94—96 und in der Gegend von 100 hatten; ausserdem war noch Absorption im Violett vorhanden. Da sämmtliche Banden ausserordentlich matt waren, so wäre vielleicht eine Täuschung durch Sonnenlinien nicht ausgeschlossen, weshalb ich dieses Resultat auch in der Tabelle nicht mit angeführt habe. Falls die Existenz dieser Banden eine sichere wäre, würde dieses Spectrum des Nitrats eine grosse Aehnlichkeit mit dem unter gewissen Bedingungen später beim Oxalat beobachteten besitzen, wie aus der Tabelle hervorgehen dürfte. Die Verdünnung betrug bei der letzten Lösung 1 : 2205.

d). Serie (II.) Die Lösung (1) dieser Serie enthielt 10,386% Urannitrat und wurde im Trog 0,902 cm, die 0,01143% Substanz enthaltende Lösung (3) in der Röhre 818 cm untersucht. Die hier erreichte Verdünnung entsprach also einem Molekül in 4400 Litern.

Lösung (1) zeigte 2 Banden, deren Maxima bei 72 und 77.8 lagen. Eine dritte bei 83^3_4 ist als fraglich zu bezeichnen.

Lösung (2), deren Absorptionsschicht 512 cm betrug, zeigte gleichfalls diese beiden Banden, sowie eine als zweifelhaft zu bezeichnende dritte bei 83. Ausserdem absorbirte Lösung (2) aber das violette Ende des Spectrums viel stärker als Lösung (1). Sämmtliche Banden waren sehr matt, so dass eine etwaige geringe Verschiebung derselben nicht mehr mit Sicherheit constatirt werden konnte. Da jedoch, wie aus dem Folgenden hervorgeht, in Lösung (3), welche die Absorptionsbanden bedeutend stärker als Lösung (2) hervortreten lässt, eine besonders für die zweite Bande sehr deutliche Verschiebung nach dem Roth zu stattfindet, so wäre die Möglichkeit einer Verschiebung der

Banden in Lösung (2), jedoch in geringerem Masse als bei Lösung (3), nicht ausgeschlossen.

Lösung (3). Das Spectrum bestand aus einer Bande bei 71,1, einer zweiten bei 76,4 und einer dritten bei 81½, welche letztere jedoch nicht als ganz sicher zu betrachten ist, da in dieser Gegend schon die partielle Absorption des Violetts beginnt. Um die eingetretene Banden-Verschiebung möglichst genau zu verfolgen, wurde darauf Lösung (3) direct mit Lösung (1) sowie einer im Trog 0,3174 befindlichen Lösung von der Concentration 103,86 verglichen. Hierbei zeigte sich dann zur Evidenz, dass thatsächlich eine Verschiebung der Banden constatirt werden musste. Denn stellte man das Fadenkreuz der Reihe noch auf die einzelnen Banden der verdünnten Lösung ein und verglich dann jedesmal die Lage des Fadenkreuzes mit derjenigen der entsprechenden Bande der beiden anderen Lösungen, so zeigte sich die letztere stets auf der rechten Seite des Fadenkreuzes, wobei sogar noch ein kleines Stückchen des farbigen Spectrums zwischen Faden und der nach dem Roth zu liegenden Grenze der Bande sichtbar war!

2) **Uransulfat.** $UO_2(SO_4)_2 + 3H_2O$. Molek.-Gew.= 422. Wässerige Lösung. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, die Ausgangslösung enthielt 57,48 gr in 100 cbcm Lösung = ca $1^1/_3$ Molekül in 1 Liter und war ziemlich zähflüssig. Grösste Verdünnung 1 : 9000 = ca 1 Molekül in 6800 Litern. Die Farbe der Lösung war gelbgrün.

Da die zuerst hergestellte Lösung im Spectrum Banden aufwies, die bei Uranylsalzen bisher noch nicht beobachtet worden waren, diese neu gefundenen Banden der aber Lage nach mit solchen von Uranosalzen übereinstimmten, (wovon ich mich durch Herstellen eines Uranosalzes mittelst Urannitrats, Zinks und Salzsäure sowie spectroscopischer Untersuchung desselben überzeugte), so wurde eine zweite Lösung mit einem reineren

Präparate hergestellt. (Beide Präparate waren von Schuchardt bezogen.) Die im Folgenden beschriebenen Versuche beziehen sich natürlich nur auf die völlig reine Lösung.

Die 4 Lösungen der Serie (I) wurden in Schichtdicken von 0,1151, 50,85, 207, 3 und 512 cm untersucht.

Im Spectrum der Lösung (1) waren 3 Banden, deutlich erkennbar, vorhanden; dieselben lagen bei 70—72, $74\frac{3}{4}$, 80—84; von 85,5 an lag das Violett im Halbschatten, der weiterhin in totale Absorption überging.

Die Lösungen (2), (3) und (4) zeigten in ihren Spectren als wesentliche Abweichungen von dem der ersten Lösung: 1) eine (jedoch nur sehr geringe) Verschiebung der zweiten Bande nach dem Violett zu: 2) ein Matterwerden der ersten Bande in Lösung (3) und (4). Die genaue Feststellung der Grenze der totalen Absorption im Violett war nicht möglich.

Die Lösung (4) wurde darauf noch auf das Doppelte verdünnt und diese neue Lösung ebenfalls in der 512 cm langen Schicht untersucht. Die Banden traten dabei nur noch sehr matt hervor: eine weitere Aenderung liess sich nicht constatiren.

3) Uranacetat. $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$. Molekular-Gewicht 426. Wässerige Lösung. Das Salz ist viel schwerer löslich als Urannitrat und -Sulfat. Die Lösung war zuerst wenig durchsichtig und wurde deshalb vor der Untersuchung filtrirt. Das Filtrat war völlig klar und von citronengelber Farbe. Die Concentration der Ausgangslösung betrug 11,856 gr in 100 cbcm Lösung. 1 Molekül in 3.6 Litern. Die grösste Verdünnung entsprach 1 Molekül in 15500 Litern, verhielt sich also wie 1 : 4300.

A) Serie (I) bestand aus 3 Lösungen, die in Schichtdicke 0,3227 (mit der Concentration 11,856), 50,85 und 207,3 cm untersucht wurden. Die Grösse (dc) betrug demnach 3,835.

a) Lösung (1) wies 5 Banden auf: 80,5 – 82 (matt); 86—88 (die relativ dunkelste): 91,5 – 93,5 (etwas weniger dunkel als Bande [2]); 98 – 100 (matt); 105—107 (sehr matt: vielleicht als fraglich zu bezeichnen, da in dieser Gegend des Spectrums starke Fraunhofer'sche Linien sind und die Beobachtung mit Sonne geschah). Die Grenze der totalen Absorption im Violett lag bei 117.

b) Lösung (2) zeigte ein wesentlich anderes Spectrum. Die Banden von 82 ab verschwanden in der totalen Absorption, welche schon bei $89^1/_2$ begann; Lösung (2) absorbirte also bedeutend mehr als Lösung (1). Ausserdem aber kamen im vorderen Theile des Spectrums zwei, in Lösung (1) nicht bemerkbare, Banden zum Vorschein, die beim Skalentheil 71 resp. 76 lagen.

c) Lösung (3) wies ein ähnliches Spectrum wie Lösung (2) auf. Die Lage der Banden war mit derjenigen in der letztgenannten Lösung völlig identisch. Die Existenz der Bande bei 81 war nicht mit Sicherheit festzustellen.

Nachdem die Lösung (3) auf nahezu ein Drittel ihres Procentgehaltes verdünnt worden war, waren die Banden kaum noch erkennbar. Doch schien sich ihre Lage insoweit wenigstens feststellen zu lassen, dass eine wesentliche Verschiebung verneint werden durfte. Die totale Absorption begann begann bei 94.

B) Um festzustellen, ob sich in der concentrirten Acetatlösung bei Verstärkung der Schichtdicke vielleicht die oben beschriebenen Banden bei 71 und 76 zeigen würden, wurde die 11,856 procentige Ausgangslösung in den Schichtdicken 0,902 und 1,663 cm noch einmal untersucht, wobei sich diese Banden in der That beobachten liessen.

a) Bei Schichtdicke 0,902 traten folgende Banden hervor: ca 71 (ausserordentlich schwach), 74,5—76,75 (schwach), 80 – 82 (verhältnismässig stark). Ferner scheint in der Gegend von 87 eine Bande zu liegen;

da jedoch wenige Skalentheile weiter die totale Absorption, deren Grenze nicht genau festzustellen war, beginnt, so lässt sich diese Bande vielleicht auch als Anfang einer partiellen Absorption des Violetts auffassen.

b) Bei Schichtdicke 1,663 zeigen sich eine sehr schwache Bande von 70—72 und eine wenig stärkere zwischen 74 und 76,5. Der Beginn der totalen Absorption liegt auf Theilstrich $80^1|_4$.

C) Da sich in Lösung(1) der Serie (I) hinter Skalentheil 86 noch Banden gezeigt hatten, die in Lösung (2) nicht hervortraten, so wurde diese (Concentration 0,0753) in der Schichtdicke 20,4 (statt 50,85) noch einmal untersucht, um zu constatiren, ob sich vielleicht ein Wiederhervortreten dieser Bande dadurch erzielen liesse, dass die Grenze der totalen Absorption, welche in Lösung (2) schon bei $89\frac{1}{2}$ begann, durch Anwendung einer geringeren Schichtdicke hinausgeschoben wurde. Wie die folgenden Zahlen ergeben, war dies jedoch nicht der Fall.

Lage der Banden: 70—72, $73\frac{1}{4}$—77, 79—83. Die partielle Absorption im Violett begann bei etwa 85 und ging von ca 92 an in die totale über.

D) Um die von Oeffinger für eine Uranacetatlösung von nahezu gleicher Concentration und Schichtdicke gefundenen Resultate mit den meinigen zu vergleichen, untersuchte ich eine ca. 3.7 procentige Acetatlösung in Trog 0,91 (Lösung (c) der Tabelle), wobei ich Folgendes fand:

Lage der Banden: 81—82, 86—87,5, 92—94, 98,5—101, 106—107 (fraglich); die totale Absorption lag bei etwa 113.

Währenddem nach Oeffingers Angaben nur drei Banden vorhanden sein sollen, beobachtete ich, entsprechend meinen früheren Untersuchungen, wiederum fünf (resp. vier) Banden.

E) Die in der Tabelle als Lösung (d) bezeichnete

Uranacetatlösung, deren Verdünnung 1,6537 betrug (c = 0.005506, d = 512), wurde zum Zwecke des Vergleiches mit einer äquimolekularen Uransulfatlösung hergestellt. Die Vergleichsergebnisse folgen weiter unten; doch möchte ich an dieser Stelle wenigstens kurz das erhaltene Spectrum charakterisiren: es zeigten sich Banden bei $69\frac{3}{4}$ — $72\frac{3}{4}$, $74\frac{1}{4}$ — $77\frac{3}{4}$ sowie partielle Absorption des Violetts von 80 und totale von 87,5 ab.

b) Dieselbe Lösung in Trogdicke 304,7 untersucht lieferte folgendes Resultat: Banden: $69\frac{3}{4}-72\frac{3}{4}$, 75—77. Partielle Absorption von 80,5 an, totale von 89 an.

c) Nachdem die Lösung auf das Doppelte verdünnt worden (also 1 Molekül auf 13100 Litern entsprechend), zeigte sich unter Anwendung einer Absorptionsschicht von 512 cm. folgendes Spectrum:

Banden bei $69\frac{3}{4}$—$72\frac{3}{4}$, 75—77. Absorption im Violett: partiell von 81 ab, total von etwa 89 ab. Die Banden werden matter.

d) Die letzterwähnte Concentration, in Schichtdicke 304.7 untersucht, ergab Folgendes:

Die Banden liegen bei: $69\frac{3}{4}$—$72\frac{1}{2}$, 75—77, 81—84, $85\frac{1}{4}-90$: letztere ist fraglich. Die Banden sind sehr matt, doch scheint sich noch mit Sicherheit feststellen zu lassen, dass sich zwischen 81 und 84 eine Bande losgelöst hat.

Wie die obigen Zahlen beweisen, finden beim Uranacetat ziemlich bedeutende Veränderungen statt.

4) **Uranoxalat**. $UO_2(C_2O_4) + 3H_2O$. Molekular-Gewicht = 414. Wässerige Lösung.

Um eine möglichst concentrirte Lösung zu erhalten, wurde das ziemlich lösliche Salz zusammen mit dem Wasser zuerst auf dem Wasserbade mässig erwärmt und dann die so hergestellte Lösung abfiltrirt. Die Concentration derselben betrug 0,9554 gr. in 100 cbcm.

Lösung = 1 Molekül in 43,3 Litern, die grösste Verdünnung ca. 1: 7000 = 1 Molekül in 30000 Litern (NB. Die Lösung (1) der Serie (II) wurde so hergestellt, dass 4 gr. Substanz und 160 cbcm. Wasser mit einander eine Zeit lang kräftig geschüttelt wurden. wobei sich etwas weniger als die Hälfte löste. Da von dieser Lösung keine Analyse gemacht wurde, so lässt sich die Concentration nur schätzungsweise auf ca. 1 gr. in 100 cbcm. angeben.)

A). Serie (I). In Lösung (1) (d=1.663) lagen die Banden bei 76¼—79¼, 81½—85, 87½—91. Die partielle Absorption im Violett begann bei ca. 92.

In Lösung (2) (d=25,2) war die Lage der Banden die folgende: 72—79(sehr schwach), 81½—84¼. 86½—90, während die entsprechenden Zahlen für Lösung (3) (d=512) lauten: 70—72, 74¾—77¼, 80—83. Partielle Absorption im Violett von ca. 86, totale von 93½ an.

Wie sich hieraus also ergiebt, findet beim Verdünnen eine Verschiebung der Absorptionsmaxima der Banden nach dem Roth zu statt. Ausserdem wird die Bande bei 70, welche in der concentrirten Lösung noch nicht sichtbar war, deutlich erkennbar. Die Grenze der totalen Absorption im Violett ändert sich nicht bedeutend, nur die partielle wird mit dem Verdünnen stärker, so dass in Lösung (3) die letzte Bande in der partiellen Absorption völlig aufgeht.

B). Die Lösung (3) in der Absorptionsschicht 304,7 untersucht, ergiebt ein ähnliches Spectrum:

Bande bei : 69¼—72, 75—77½, 81—83½, 86½—90 (fraglich). Partielle Absorption des Violetts 90½ (resp. 86½).

Darauf wurde die Lösung (3) noch weiter verdünnt. Die neue Lösung enthielt 0,001385 gr. in 100 cbcm. Lösung = 1 Molekül in 30000 Litern und gelangte in Trogdicke 512 zur Untersuchung, wobei sich folgendes Spectrum beobachten liess:

Banden bei: 70—72, 75—78, 80—83, 86—90(?); sämmtliche Banden sind sehr matt und verwaschen.

C). Serie (II). Lösung (1) (c=ca 1. d=0.911) zeigte folgende Banden: 77—79, 82—85, 87—90.5, 93—95; Lösung (2) (d=50.6) wies keine wesentliche Aenderung auf. Die Banden (1) und (4) waren sehr schwach, die Banden (1) und (3) ein wenig stärker. Die Absorption im Violett ist nur partielle, deren Grenze nach dem durchgelassenen Theile des Spectrums sich nicht feststellen liess. Da es wahrscheinlich war, dass die Absorptionsbanden bei Einschaltung eines blauen Cobaltglases zwischen Lösungen und Lichtquelle schärfer hervortreten würden, so wurden die ersteren noch einmal unter Anwendung eines solchen Glases untersucht, wobei sich in der That nicht nur eine Verstärkung der schon beobachteten Banden zeigte, sondern auch noch eine neue hervortrat. Die Ergebnisse für Lösung (1) waren folgende: Banden bei 71—73, 76,5—79, 82—85, 87—90,5, 93—95. Die Stärke der Banden steigt bis zur 4. allmählich an, die fünfte ist wiederum sehr schwach, ähnlich der ersten: auch hier ist Lösung (2) fast identisch mit der Lösung (1), nur erscheint die Bande (5) so schwach, dass dieselbe als fraglich bezeichnet werden muss.

Um die Banden event. noch besser beobachten zu können, wurde ausserdem die Concentration (1) der Serie (II) in einem dickeren Troge, (d=1,663), als ursprünglich verwendet, mit Hilfe eines Cobaltglases untersucht, wobei sich Folgendes ergab:

Banden: bei 71—72.5 (sehr matt), 76,5—79,5 81,5—85,5, 87,5—90,5, 92—95 (matt), 98—100 (matt), 104—107 (matt); dahinter befindet sich partielle Absorption des Violetts.

Die neu heraustretenden Banden (von 98 ab) erscheinen zwar nur matt, sind aber als solche immerhin noch erkennbar.

Auch beim Oxalat treten also mit dem Verdünnen bedeutende Aenderungen der Spectren ein.

Vergleichende Untersuchungen der Uransalze unter einander.

1) Urannitrat und -Sulfatlösung. Ein Vergleich der concentrirten Sulfatlösung (c = 57,48) in Trog 0,1151 mit einer verdünnten Nitratlösung (1 Molekül auf 1500 Litern) in Trog 512 zeigte, dass das Absorptionsmaximum der Bande (1) in beiden Lösungen identisch war, dass hingegen die zweite Bande in der Nitratlösung rechts vom Fadenkreuze, welches auf die entsprechende Sulfatbande eingestellt war, lag, d. h. also im Bereiche brechbarerer Strahlen als beim Sulfat. Aehnlich verhält es sich mit der dritten Bande, doch lässt sich diese beim Nitrat wegen ihres matten Charakters mit dem Fadenkreuz nicht einstellen.

Wird die Nitratlösung weiter verdünnt, so findet bei derselben, wie aus der Tabelle (Nitrat. Serie (II), Lösung (3)) hervorgeht, eine Verschiebung der Banden nach dem Roth zu statt, wodurch der eben erörterte Unterschied zwischen Sulfat- und Nitratlösung aufgehoben wird und ein für beide Lösungen fast identisches Spectrum sich ergiebt.

2) Nitrat- und Acetatlösung.

a) Beim Vergleich einer Acetatlösung (c = 0,0753, d = 50,85) mit einer Nitratlösung (c = 0,662, d = 50,6) ergab sich, dass besonders Bande (2) im Nitrat eine von der entsprechenden Acetatbande abweichende Lage hatte, und zwar lag die letztere näher nach dem rothen Ende zu. Die anderen Banden [(1) und (3)] liessen sich nicht genau in beiden Lösungen vergleichen, da Bande (3) im Acetat. Bande (1) im Acetat und Nitrat zu schwach waren. Nachdem deshalb noch die concentrirteste Acetatlösung in der Absorptionsschicht (0,902), also unter Vergrösserung des Productes aus c

und d, untersucht worden war, zeigte sich auch für die dritte Bande eine Verschiebung im Sinne der ersten; die jetzt sehr gut sichtbar gewordene Bande (3) lag bei 80—82, während die entsprechende Nitratbande zwischen 83 und 84,5 lag. Für Bande (1) liess sich keine Verschiebung constatiren. Ausserdem wurde noch unter Vergrösserung von (d c) eine Nitratlösung (c = 103,9, d = 0,5) untersucht. bei der die Bande (3) von der totalen Absorption verdeckt war, Bande (2) jedoch (zwischen 96.75 und 78.25 liegend) die vorher schon gefundene Abweichung deutlich zeigte.

Zu bemerken ist, dass nach Oeffingers Untersuchungen Bande (2) für Nitrat und Acetat ganz identisch liegen soll, was demnach, wie gezeigt, nicht der Fall ist.

b) Als später beide Uransalze in verdünnten Lösungen mit einander verglichen wurden, erhielt ich für die Nitratlösung (c = 0,01143, d = 818) und die Acetatlösung (c = 0,0753, d = 50,85). — welche wiederum benutzt werden konnte, da weiteres Verdünnen des Acetats keine wesentliche Aenderung des Spectrums mehr herbeiführt — keine Abweichung in der Lage der Banden.

3) **Acetat- und Sulfatlösung**. Stark verdünnte äquimolekulare Lösungen von Acetat und Sulfat ergaben nicht völlige Uebereinstimmung der beiden Spectren mit einander, obgleich die oben mitgetheilten Resultate dies eigentlich erwarten liessen. Die Erklärung hierfür liegt darin, dass die Abweichungen, welche diese beiden Salze in verdünnten Lösungen zeigen. die grössten aller untersuchten Uransalze sind; deshalb wird es natürlich erscheinen, dass für verdünnte Nitrat- und Sulfatlösungen einerseits, sowie verdünnte Nitrat- und Acetatlösungen andrerseits keine, d. h. selbstverständlich nur keine messbare, Abweichung constatirt wurde, während bei Vergleichung der verdünnten Acetat- und Sulfatlösungen eine, an der be-

sonders deutlichen Bande (2) gemessene, Abweichung sich zeigt; letztere wäre, auf die bei den anderen Salzen gefundene mittlere Lage der Bande bezogen, nur gering, besitzt aber bei directem Vergleich beider Lösungen immerhin eine gewisse Grösse. Die näheren Daten sind folgende:

Beide Lösungen enthielten auf 6500 Litern ein Molekül und wurden in einer Absorptionsschicht von 512 cm. untersucht. Die erste Bande lag, ungefähr identisch, bei 71, während die zweite Bande beim Acetat von 74,25—77,75, beim Sulfat von $75^1/_4 - 78$ sich erstreckte. Die beim Sulfat grade noch sichtbare sehr matte dritte Bande (80—83.75) fiel beim Acetat schon in die partielle Absorption des Violetts, welche beim Sulfat erst von 86 an beginnt.

Als die auf das Doppelte verdünnte Acetatlösung in Troglänge 304,7 untersucht wurde, trat die dritte Bande heraus, wobei auch noch eine, übrigens fragliche, sehr matte Bande (von etwa 85—90 reichend) erschien.

Fasse ich die bei der Untersuchung der Uransalze gefundenen, im Vorstehenden mitgetheilten Resultate kurz zusammen, so könnte ich vielleicht sagen:

1) Es hat den Anschein, als wenn die Spectren aller Uranylsalze bei genügender Verdünnung der letzteren sich einem einheitlichen Spectrum zu nähern suchen, welches aus 3 Banden: bei 71, $76^1/_3$ und $81^3/_4$ (vielleicht auch noch einer vierten?) bestehen dürfte.

2) Bei den Salzen mit starken Säuren (H_2SO_4 und HNO_3) ist das Spectrum der concentrirten Lösung dem der verdünntesten ähnlich, während die Salze mit schwächeren Säuren [$(COOH)_2$ und besonders CH_3COOH] beim Verdünnen wesentlich andere Spectren lieferten.

Analysen der Uransalzlösungen.

Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, dass 1 – 15 cbcm. der betreffenden concentrirten Lösungen mittelst einer genauen Pipette von kleinem Querschnitte abgemessen und in einem Platintiegel bis zur Trockene eingedampft wurden. Darauf erfolgte das Veraschen des festen Rückstandes durch längeres Glühen: die Bestimmung des Urans geschah als Uranoxyduloxyd (Ur_3O_8).

1. Urannitrat. 1 cbcm. Lösung ergab 0,5834 gr. Ur_3O_8 = 48,777 gr. Ur in 100 cbcm. = 103,86 gr. Urannitrat $UrO_2(NO_3)_2 + 6\ H_2O$, Mol.-Gewicht 504) in 100 cbcm. Lösung.

2. Uransulfat. 1 cbcm. Lösung enthielt 0,385 gr. Ur_3O_8 = 32,653 gr. Ur in 100 cbcm = 57,415 gr Uransulfat ($UO_2\ (SO_4) + 3\ H_2O$, Molek.-Gewicht 422) in 100 cbcm. Lösung.

3. Uranacetat. 6 cbcm. Lösung enthielten 0,4718 gr. Ur_3O_8 = 6,666 gr. Ur in 100 cbcm. = 11,856 gr. Uranacetat ($UrO_2\ (C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$, Molek.-Gewicht 426) in 100 cbcm. Lösung.

4. Uranoxalat. 15 cbcm. Lösung enthielten 0,098 gr. Ur_3O_8 = 0,55383 gr. Ur in 100 cbcm. = 0,95535 gr. Uranoxalat ($UO_2\ (C_2O_4) + 3H_2O$, Molek.-Gewicht 414) in 100 cbcm. Lösung.

V. Cobaltsalze.

(Hierzu Fig. 9.)

I. Cobaltbromid. $CoBr_2 + 2aq.$ Molek.-Gewicht 254,6.

1) Wässerige Lösung: Die Concentration der Ausgangslösung betrug 70 gr. in 100 cbcm. Lösung = ca $2^3/_4$ Moleküle in 1 Liter. Die grösste Verdünnung, welche verwendet wurde, enthielt 1 Molekül in 3657 Litern. Farbe der Lösung: blauroth.

a) Eine stark concentrirte Lösung (in der Tabelle mit [a] bezeichnet) wurde zwischen Glasplatten untersucht, wobei sich folgendes Spectrum ergab:

Bei 41 trat ein Streifen hervor, dessen Vorhandensein trotz der auf demselben Skalentheil liegenden Fraunhofer'schen Linie constatirt werden konnte, weil durch den Streifen eine bedeutende Verstärkung und Verbreiterung der genannten Sonnenlinie bewirkt wurde. Ausserdem lag ein schmaler Streifen bei 43. Zwischen 60 und 70 lagerte sich über dem Spectrum ein ganz matter Schatten. Ferner scheint eine geringfügige totale Absorption im Roth stattzufinden.

b) Die Absorption der Serie (I) bestand aus einer Bande, die zwischen 60 und 70 lag und in der Lösung (1) ($c_1 = 70$, $d = 0{,}215$) etwas dunkler als in den anderen drei Lösungen ($c_2 = 1.663$, $c_3 = 50.6$. $c_4 = 720{,}5$) erschien. Die Grenzen dieser Bande änderten sich beim Verdünnen nicht wesentlich. Da die Ränder der Bande sehr verwaschen waren, so konnte eine genaue Einstellung derselben nicht erfolgen. Die Absorption war im Ganzen nicht sehr gross.

c) In Lösung (b), durch dreifache Verdünnung von Lösung (4) der Serie (I) hergestellt, wurde die Absorptionsbande sehr matt: eine sonstige Veränderung trat nicht ein. Die Verdünnung dieser Serie entsprach einem Molekül in 3657 Litern.

2. Alkoholische Lösung.

a) Eine concentrirte alkoholische Lösung von indigoblauer Farbe zeigte, in Schichtdicke 0,0344 untersucht, totale Absorption des Roth bis 38 sowie drei Streifen, von denen der erste kräftig war und zwischen 40 und $41\frac{1}{2}$ lag, während der zweite von 43—$43\frac{3}{4}$ und der dritte — sehr matte — Streifen von $46\frac{1}{2}$ — $47\frac{1}{4}$ reichte. Im Grün und Violett zeigte sich keinerlei Absorption.

b) Dieselbe Lösung in Schichtdicke 0,1104 ergab

2 Streifen, und zwar einen schmaleren bei 45 und einen breiten bei $46^1/_2$—$47^1/_2$, sowie ganz geringe Abschwächung des Grüns. Die totale Absorption im Roth reichte bis 44.

II. Cobaltchlorid $CoCl_2 + 6\ H_2O$. Molek.-Gewicht: 237,1.

I) Fester Krystall. Farbe: roth. Unter Anwendung von elektrischem Lichte liessen sich folgende Streifen beobachten: 51—$62^1/_2$; 65,5—66,5 schwach; 68—70 stark.

II) Wässerige Lösung. Farbe: roth. Die Ausgangslösung enthielt 75 gr. Substanz in 100 cbcm. Lösung = ca. 3 Moleküle in 1 Liter. Die grösste Verdünnung betrug 1 : 515,6 = 1 Molekül in 170 Litern.

a) Die Lösung [a] wurde mit Hilfe der wässerigen 75 procentigen Cobaltchloridlösung und fester Krystalle in der öfters erwähnten Weise hergestellt. Hinzufügen möchte ich noch, dass die Platten nicht fest auf einander gedrückt werden dürfen, da die Absorption sonst zu gering werden würde. Was das Spectrum selbst anbelangt, so zeigt dasselbe eine merkwürdige Annäherung an das Spectrum der Lösung des blauen Cobaltchlorids, wie ich weiter unten zeigen werde. Meines Wissens sind die in der Tabelle angeführten Streifen in Lösungen von rothem Cobaltchlorid bisher noch nicht beobachtet worden. Es ergaben sich nämlich 3 Streifen, von denen der erste bei 43, sehr nahe der partiellen Absorption des Roths liegende, vielleicht als fraglich bezeichnet werden kann. Die beiden anderen lagen bei 45 und 47. Ausserdem zeigte sich geringe totale Absorption des Roths, bis etwa $43^1/_2$ reichend, mit grossem Halbschatten, sowie sehr geringe Beschattung des Grünblaus.

b) Um zu ermitteln, ob die neu beobachteten Cobaltchloridstreifen sich nicht auch bei Anwendung der con-

centrirten Ausgangslösung sichtbar machen liessen, wurden so lange Probeuntersuchungen mit dieser Lösung in verschiedenen Schichtdicken vorgenommen, bis die Banden, wenn auch nur schwach, bei Schichtdicke 0,911 hervortraten. Bemerkenswerth erscheint, dass die zwischen Platten untersuchte äusserst concentrirte Lösung, obgleich dieselbe sonst nur wenig absorbirte, doch gerade die genannten Streifen kräftig hervortreten liess, während die bedeutend mehr absorbirende Lösung in Trog 0,911 diese Streifen viel matter zeigte und ein auch sonst noch ziemlich abweichendes Spectrum lieferte, wie aus den folgenden Daten hervorgeht:

Totale Absorption im Roth bis 30, matte linienartige Streifen bei 33 und $34^1/_4$; Streifen bei 36—41 mit ziemlich scharfen Rändern, linienartige Streifen bei 43, $44^1/_2$ —$45^1/_2$ und $47^1/_4$. Bande von 51—92. Totale Absorption im Violett von ca. 116 ab. Ueber dem durchgelassenen Theil des Spectrums lagerte sich bis etwa 41 ein verschieden dunkler Halbschatten, der am stärksten von 30—33 war.

c) Serie (I) lieferte in ihren beiden Lösungen zwei ausserordentlich von einander abweichende Spectren.

1) Für Lösung (1) (c = 75, d = 0,591) ergab sich folgendes Spectrum:

Totale Absorption im Roth bis 30; matte linienartige Streifen bei 33 und $34^1/_4$; Streifen von $36^1/_2$—38 und von 40—41 mit dazwischen liegendem Halbschatten; sehr deutlich hervortretende Streifen bei 43, $44^1/_2$—$45^1/_2$ und bei $47^1/_4$. Bande von 53—87. Die totale Absorption im Violett begann bei etwa 112.

2) In Lösung (2) (d = 304,7) hingegen fing die totale Absorption im Roth schon bei 37 an; hinter derselben befand sich ein Halbschatten. Streifen zeigten sich bei 42, 45 und 48, sämmtlich sehr matt. Zwischen 57,5 und 85 dehnte sich eine an beiden Rändern mit Halb-

schatten versehene Bande aus. Die totale Absorption im Violett begann bei 105.

Wenn auch die Vergrösserung der totalen Absorption im Roth bei Lösung (2) wahrscheinlich nur auf Rechnung des Wassers zu setzen ist, so sind doch die übrigen Aenderungen noch auffällig genug: Der Streifen zwischen 40 und 41 ist verschwunden, die folgenden drei Streifen sind bedeutend matter geworden, so dass bei weiterem Verdünnen deren gänzliches Verschwinden ausser Frage steht; der erste derselben und der dritte sind um etwa einen Skalentheil nach dem Roth resp. Violett verschoben. Die Absorptionsbande ist schmaler geworden, die totale Absorption im Violett grösser.

III) Wässerige Lösung, erwärmt.

In Schichtdicke 0,1104 lieferte die concentrirte Lösung (c = 75), nachdem dieselbe erwärmt worden, folgendes Spectrum:

Zuerst zeigte sich nur totale Absorption bis 48 und Absorption im Grünblau, dann traten, je mehr die Lösung sich abkühlte, allmählig die Streifen hervor. Dieselben lagen bei 36—41, 45 und 47: der erstgenannte zerfiel beim weiteren Abkühlen der Lösung in zwei Streifen, welche von 36—38 und $40^1/_2$—41 reichten und durch Halbschatten mit einander verbunden waren. Der grüne Theil des Spectrums lag im Halbschatten.

IV. Wässerige mit Salzsäure versetzte Lösung.

a) Wird die Ausgangslösung mit etwas HCl versetzt und erwärmt, so nimmt die Lösung eine indigoblaue bis violette Farbe an. Die nach dem Erkalten in Trog 0,1104 untersuchte Lösung zeigte folgendes Spectrum:

Totale Absorption im Roth bis 32, Streifen von 36—38, dahinter Halbschatten bis 40, Streifen von 41—$41^1/_2$, feine matte Linie bei 43, Streifen von $44^1/_2$—$45^3/_4$ und bei 47. Trübung im Grünblau, von 55—69 etwa reichend.

Ein in den Trog eingeschobener Schultz'scher Körper änderte wenig an diesem Spectrum.

b) Fügt man noch mehr Salzsäure zur rothen Cobaltchloridlösung, so wird dieselbe schön blau und absorbirt in dieser Modification, obwohl sie doch durch den Zusatz der Salzsäure verdünnt worden, mehr als die indigoblaue.

In Schichtdicke 0,0394 untersucht, ergab diese blaue Lösung folgendes Spectrum:

Totale Absorption im Roth bis 32, Streifen von 35—42 und von $44^3/_4$—$45^3/_4$ (der durchgelassene Theil des Spectrums befindet sich bis hierher im Halbschatten), endlich ein Streifen von 47—$47^1/_2$. Das Grün ist ganz schwach getrübt.

Wird diese Lösung ein wenig verdünnt und in demselben Troge untersucht, so löst sich der Streifen von 35—42 in zwei Streifen auf, welche bei $36^1/_2$—38 und 40—41 liegen; ausserdem tritt noch ein Streifen bei 43 hinzu, der sehr matt ist. Die Trübung ins Grün ist kaum noch nennenswerth; alles Andere ist ungeändert.

Bei weiterem Verdünnen wird die Lösung wieder roth.

V.) Alkoholische Lösung: Eine alkoholische concentrirte Lösung des Cobaltchlorids von blauer Farbe zeigte in Trog 0,1154 untersucht nur eine bandenartige Absorption von etwa 35—50.

Nach Verringerung der Trogdicke bis auf 0.0394 cm. ergab sich folgendes Spectrum: totale Absorption des Roths bis 32. Bande von 35—42,5, von dort ab Halbschatten bis zum nächsten Streifen, der bei $44^3/_4$—$45^3/_4$ lag. linienartige Streifen bei 47, etwas matter als der vorher genannte; keine Absorption im Violett.

Wird die Lösung ein wenig mit Alkohol verdünnt, ohne die Schichtdicke zu ändern, so verwandelt sich die Absorption von 35—$42^1/_2$ mit dem dahinter liegenden Halbschatten in eine von 36—41 reichende Bande

und einen linienartigen Streifen bei 43, während das Uebrige ungeändert bleibt.

Wird die Lösung noch weiter verdünnt, so zeigt sich nur noch ein Streifen von $36^1/_2-38^1/_2$, ein bis 41 reichender Halbschatten und ein Streifen bei $45^1/_2$. Eine Auflösung des Streifens bei 36—41 findet also nicht statt.

III. Schwefelsaures Cobaltoxydulkali. Ein Dünnschliff von festem schwefels. Cobaltoxydulkali zeigte keine Streifen, sondern eine von etwa 61—74 reichende matte Bande.

Vergleich der verschiedenen Cobaltspectren unter einander.

1) Die bei dem zwischen Platten untersuchten Cobaltchlorid beobachteten Streifen unterscheiden sich von denjenigen einer entsprechenden Cobaltbromid-Lösung durch ihre Verschiebung nach dem rothen Ende. Der ausserdem gefundene Unterschied in der Anzahl der Streifen (beim Chlorid drei, beim Bromid hingegen nur zwei) dürfte wohl darin seinen Grund haben, dass ein eventueller dritter Streifen so weit nach dem Roth zu liegen würde, dass er durch die in der verwendeten Lösung auftretende partielle Absorption des Roths verdeckt werden musste. Uebrigens war auch der erste Streifen bei der Chloridlösung aus dem nämlichen – hier überdies unzweifelhaften — Grunde schon sehr schwierig festzustellen.

2) Ein ähnlicher Unterschied wie zwischen den beiden mittelst Platten untersuchten wässerigen Cobaltchlorid- und Bromidlösungen waltet zwischen den concentrirten alkoholischen Lösungen dieser beiden Salze ob, welche bei etwa gleicher Concentration und Schichtdicke (d = 0,0394 resp. 0.0344) untersucht, auch Bandenverschiebung zeigten. Die Cobaltbromid streifen sind gleichfalls nach dem Roth zu verschoben, wenn auch nicht so bedeutend wie bei den wässerigen

Lösungen. Ebenso besitzt auch das Cobaltchlorid eine Bande im Roth mehr, welche beim Bromid in die totale Absorption fällt.

3) Beim Vergleich der wässerigen Lösung [a] des Cobaltbromids mit der concentrirten alkoholischen in Schichtdicke 0,0344 ergiebt sich, dass die Spectren zwar die Linien 41 und 43 gemeinsam haben, dass im Uebrigen aber doch gewisse Unterschiede vorhanden sind. So besitzt die alkoholische Lösung einen linienartigen Streifen bei 47, welchen die wässerige nicht zeigt, und ferner absorbirt die letztere, allerdings sehr wenig. im Grün, was die alkoholische nicht thut. Dass sich dieser Unterschied nicht durch Anwendung passender Schichtdicken ausgleichen lässt, zeigt die alkoholische Lösung (b) sehr deutlich, wo (zugleich mit dem Auftreten einer Absorption im Grün) grade die beiden der alkoholischen und der wässerigen Lösung gemeinsamen Streifen infolge vergrösserter totaler Absorption im Roth verschwinden, während die dritte Absorptionslinie, die sich in der wässerigen Lösung überhaupt nicht zeigt, noch stärker als zuvor hervortritt.

4) Das feste Cobaltchlorid lieferte ein ganz anderes Spectrum als das eben beschriebene. Während bei letzterem alle Streifen im Roth oder Orange liegen, hat das feste Cobaltchlorid in dieser Spectralgegend überhaupt keine Absorption. Vielmehr zeigen sich hier die Banden (51—62½, 65,5—66,5, 68—70) zwischen Gelb und Blau.

5) Die wässerigen Cobaltchlorid-Lösungen in kleinen Trogschichten unterscheiden sich hinsichtlich ihres Spectrums von der zwischen Platten untersuchten Lösung durch das Vorhandensein mehrerer Absorptionslinien im Roth, die bei letzterer infolge totaler Absorption fehlen, sowie durch die breite Bande zwischen Gelb und Blau, die im anderen Falle bis zu einer matten Schattirung des Grünblaus abgeschwächt ist.

6) Die blauen mittelst Salzsäure hergestellten Chlorcobaltlösungen halten bezüglich ihres Spectrums ungefähr die Mitte zwischen den rothen Lösungen und der unter Anwendung von Platten untersuchten (präparirten) Chlorcobaltlösung, neigen sich jedoch der letzteren etwas mehr zu als den ersteren.

7) Die alkoholische Lösung unterscheidet sich von der mit Salzsäure versetzten wässerigen besonders dadurch, dass sich bei letzterer geringe Absorption im Grünblau zeigt, und dass sich die zwischen 35 und 42 liegende Bande beim Verdünnen in zwei Streifen auflöst, während beides bei der alkoholischen Lösung nicht der Fall ist.

VI. Organische Farbstoffe.

I Eosinsalze.

(Hierzu Fig. 10.)

A. Eosinnatrium. $C_{20}H_8Br_4O_5Na_2+6aqua$. Molek.-Gew. 798.

a) Fest: Die zur Beobachtung dienenden Schichten von festem Eosinnatrium wurden dadurch hergestellt, dass auf einer Glasplatte concentrirte alkoholische und auf einer zweiten wässerige Lösung dieses Salzes eingetrocknet wurde. Beide Präparate zeigten dasselbe Spectrum, bestehend aus einer Bande bei $\lambda = 536$ und einer zweiten bei $\lambda = 496{,}5$.

b) Wässerige Lösung: Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Die hergestellte concentrirte Lösung, welche 4,9% Substanz in 100 cbcm. enthält, konnte nur zur Untersuchung zwischen Platten verwendet werden, da dieselbe selbst in der kleinsten, mit Hilfe eines Schulz'schen Körpers herstellbaren Trogschicht nur einseitige, fast über das ganze Spectrum sich erstreckende, Absorption zeigte. Die Concentration der Serie (I) musste deshalb bis auf 0,07% = ca. 1 Molekül in 1100 Litern vermindert werden; diese Lö-

Tabelle X.

Substanz	L	c d	Serie	Lösung	c	d.	Sp. in Wellenlängen. Banden.	
Eosinnatrium	S	—	—	a. aus wässeriger Lösung hergestellt, b. aus alkoholischer Lösung hergestellt.			536	$496^1/_2$
fest	„	—	—					
wässerige Lösung.	S	—	a		4.9	Pl.	Hbsch. 533-514 Hbsch. [Max. 524.4]	Hbsch. 500-490 Hsch. [Max. 492,5]
	S	0,001932	I	1	0,07	0,0276	kl. Hbsch. 524-506 mittl. Hbsch. [Max. 515.]	
		„	„	2	0,0000027	720,5	Dasselbe.	
alkohol. Lösung.	E	—	a	—	0.8	Pl.	mitt. br. **524.4**	schm. 486. 5
	E	0,010508	I	1	0.2667	0.0394	547.1—483.6 Hbsch.	
	„	„	„	2	0.00021	50.85	554.8—488.7 Hbsch.	
	E	0.0042	b	—	0.00021	20.4	547.1—517.2 = Mtt. 531.8	Mtt. 493.1
Tetrajodfluorescëinnatrium (Jodeosinnatrium) wässerige Lösung.	S	—	a	—	conc.	Pl.	Max. 530	$497^1/_2$
Eosinkadmium wässer. Lösung	S	0,006325	I	1	ca. 0.055	0.115	526.7—503 = Max. 512.5	
„	„	„	„	2	0.00000878	720.5	Max. **514.8**	
	S	0.0027	a	—	0.00000878	304.7	Max. 513	
alkohol. Lösung	E	—	b	—	conc.	Pl.	**538.2—522**	schm. 439.8
	E	—	I	1	conc. (wenig.	0.0394	547.1—507.7 = Max. 530.3	489.8
„	„	—	„	2	als 0.2 pCt.)	50.85	Dasselbe	Dasselbe
Eosinzink wässer. Lösung	E	—	[a]	—	conc.	Pl.	515	483.6
alkohol. Lösung	E	—	[a]	—	conc.	Pl.	517.2	483.6
	E	—	b	—	conc.	0.0276	br. **526.7**	schm. 486.5
Eosinaluminium wässer. Lösung	E	—	[a]	—	conc.	Pl.	mitt. br. (542)	mitt. br. (483.6)
Eosinblei wässer. Lösung	E	—	[a]	—	conc.	Pl.	mitt. br. (547.1)	mitt. br (489.8)
Eosinnickel wässer. Lösung	E	—	[a]	—	conc.	Pl.	515	483.6

sung fluorescirte sehr stark. Die grösste Verdünnung betrug 1 : 26100 = 1 Molekül in 28700000 Litern.

1) Die zwischen Glasplatten untersuchte concentrirteste Lösung liess zwei Banden erkennen, während bisher mit diesem Körper in wässeriger Lösung angestellte Beobachtungen nur eine einzige Bande geliefert hatten. Die von mir gefundenen Banden lagen innerhalb der Wellenlängen 533—514 (Maximum 524,4) resp. 500—490 (Maximum 492,5). Die Grenzen beider Banden zeigten Halbschatten, welche bei der zweiten stärker als bei der ersten ausgeprägt waren. Der Charakter beider Banden war der nämliche: verwaschen, von mittlerer Breite und Stärke.

2) Serie (I), deren zwei Lösungen in der Schichtdicke 0,0276 und 720,5 untersucht wurden, zeigte nur eine Bande mit dem Maximum $\lambda = 515$ für Lösung (1) und $\lambda = 515{,}5$ für Lösung (2). Diese Bande reichte von etwa 524—506 und besass nach dem Violett zu einen grösseren Halbschatten als nach dem Roth. Bei der concentrirten Lösung ist die Bande schwächer, als bei der verdünnten: eine Verschiebung derselben liess sich hingegen nicht constatiren. Der Versuch, durch passend gewählte Schichtdicke und Verdünnen der concentrirten Lösung ein Spectrum mit zwei Banden zu erzeugen, wie es die zwischen Platten untersuchte concentrirte Lösung geliefert hatte, gelang nicht.

3) Die Banden des Jodeosinnatriums, welches in wässeriger concentrirter Lösung zwischen Glasplatten untersucht wurde, zeigten gegenüber denen der entsprechenden Bromeosinnatriumlösung eine Verschiebung nach der rothen Seite des Spectrums, und zwar lagen ihre Maxima bei $\lambda = 530$ resp. $\lambda = 497{,}5$.

c) Alkoholische Lösung: Eosinnatrium ist in Alkohol schwerer löslich als in Wasser. Concentration: 0,3 gr. in 100 cbcm. Lösung = ca. 1 Molekül in 100

Litern. Grösste Verdünnung: 1 : 3870 = 1 Molekül in 387000 Litern.

1) Zwischen Platten untersucht, liess eine stark concentrirte Lösung (die dadurch hergestellt wurde, dass ich einige Tropfen der Ausgangslösung auf die Platten brachte und vor dem Zusammendrücken der letzteren einen Theil des Alkohols verdunsten liess) Banden bei $\lambda = 524.4$ und $\lambda = 486,5$ erkennen; die erstere war ziemlich breit, stark und scharf begrenzt, während die zweite schmal, schwach und verwaschen war und, mit der entsprechenden Bande (2) einer concentrirten wässerigen Lösung verglichen, Verschiebung nach der violetten Seite zeigte.

Nachdem die ursprüngliche Lösung auf ein Drittel verdünnt worden war (d. h. auf 0.2667 % = 1 Molekül in 300 Litern), wurde die neue Concentration als Ausgangslösung für die weiteren Versuche verwendet.

2) Serie (I.). Während die Bande, welche sich in Lösung (1) mit Trogdicke 0,0394 zeigte, bei λ 547.1—483,6 lag, hatte diejenige der Lösung (2) (Trogdicke 50,85) ihren Absorptionsbezirk bei λ 554,8—488,7. Nach dem Roth zu sind beide Banden scharf begrenzt; an dem anderen Rande befindet sich jedoch ein ziemlich grosser Halbschatten. Bei der Breite der Bande lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob mit dem Verdünnen eine Verschiebung des Maximums stattgefunden hat, oder nicht.

3) Die Lösung (2) derselben Serie wurden sodann im Trog 20,4 untersucht, wobei zwei Banden sichtbar wurden, deren Lage folgende war: 1) λ 547,1—517 (Maximum 531,8); 2) Maximum 493,1. Beachtenswerth ist, dass diese letztgenannten Zahlen nicht mit den entsprechenden einer zwischen Platten untersuchten concentrirten Lösung übereinstimmen. Da das feste Eosinnatrium, welches zum Vergleiche noch einmal untersucht wurde, eine Verschiebung der Banden im umge-

kehrten Sinne — also nach dem Roth zu — zeigt, so kann diese beim Verdünnen erfolgte Verschiebung der Banden unter keinen Umständen den sonst vielleicht nahe liegenden Grund haben, dass sich in der ganz concentrirten Lösung — durch die Art ihrer Herstellung bedingt — feste Eosinnatrium-Partikelchen befunden hätten.[1])

B) **Eosinkadmium**. $C_{20}H_8Br_4O_5Cd$. Molek.-Gew. 756.

a) Wässerige Lösung: Das Salz ist in Wasser schwer löslich. Concentration: ca 0,055 gr. in 100 cbcm. Lösung. Grösste Verdünnung: 1 : 6260.

1) Serie (I). Bei Lösung (1) dieser Serie, welche im Trog 0,1151 zur Untersuchung gelangte, lag das Maximum der Absorptionsbande auf $\lambda = 512{,}5$, bei Lösung (2) (Absorptionsschicht 720,5 cm) auf $\lambda = 514{,}8$. Wahrscheinlich hat beim Verdünnen eine ganz geringe Verschiebung des Maximums der Bande, deren Grenzen bei ca. 526,7—503 lagen, stattgefunden, und zwar im Sinne einer Annäherung an das Spectrum des Natriumsalzes. In der verdünnten Lösung schien die Bande übrigens etwas kräftiger hervorzutreten, als in der concentrirten.

2) Die Lösung (2) der vorigen Serie, im Rohre 304.7 untersucht, zeigte keine wesentliche Veränderung in der Lage der Bande (Maximum 513); nur wurde diese etwas schwächer und schmäler. Zum Vergleich dienten dabei die Eosinkadmiumlösung (1) des Serie (I) und eine Eosinnatriumlösung, die nahezu gleichstarke Absorption besass wie die Kadmiumsalzlösung.

b) Alkoholische Lösung: In 25 cbcm. Alkohol lösten sich 0,05 gr. des Salzes nur theilweise, so dass

1) Ich weise auf diesen Umstand hier deshalb besonders hin, weil die Herstellung sehr concentrirter Lösungen in derselben Weise wie im vorliegenden Falle öfters erfolgt ist, und ich bei dieser Gelegenheit von vornherein dem Einwand entgegentreten möchte, derartig hergestellte Lösungen enthielten feste Substanz, welche etwa gefundene Abweichungen erklärlich machten.

die concentrirteste Lösung weniger als 0,2% Substanz enthielt Die grösste Verdünnung betrug 1 : 1291.

1) Zwischen Platten untersucht, weist diese Lösung zwei Banden auf, welche ihre Maxima bei $\lambda = 529{,}4$ resp. $\lambda = 489.8$ haben. Die erste Bande erstreckt sich von $\lambda = 538.2$ bis $\lambda = 522$ und absorbirt ziemlich stark, während die zweite schwach und schmal ist.

2) Serie (I), deren zwei Lösungen in Trog 0,0394 resp. 50.85 untersucht wurden, zeigte beim Verdünnen keine wesentliche Aenderung. Die erste — breite und intensive — Bande hatte ihr Maximum bei 530.9, die zweite — schmale und schwache — bei 489.8.

Eine Verschiebung der Banden im Vergleich zu denen der zwischen Platten untersuchten Lösung fand, wie die angeführten Zahlen zeigen, ebenfalls nicht statt.

Um die zwischen den Lösungen des Eosinnatriums und -Kadmiums gefundenen Abweichungen direct mit einander vergleichen zu können, wurden zum Schluss einige willkürlich gewählte Lösungen beider Salze neben einander untersucht, wobei die Richtigkeit der angeführten Resultate bestätigt wurde.

C). Andere Eosinsalze.

Ausser dem Natrium- und Kadmiumsalze untersuchte ich noch einige andere Eosin-Schwermetallsalze, jedoch nur zwischen Platten oder in ganz dünnen Schichten. Da alle diese Salze sehr schwer löslich sind, so wurden die zur Untersuchung zwischen Platten dienenden Lösungen durch Zusammenreiben erwärmter concentrirter Lösung und fester Substanz hergestellt. Diese Untersuchungen verfolgten hauptsächtlich den Zweck, festzustellen, ob die für das Natriumsalz gefundene Fähigkeit, auch in wässeriger Lösung zwei Absorptionsbanden zu bilden, den anderen Eosinsalzen ebenfalls zukommt.

Wie ich bemerken muss, waren diese Banden

viel schwieriger als beim Natriumsalz zu erhalten, da sich bei der geringen Löslichkeit der anderen Salze nur mässige Concentrationen herstellen lassen. Selbst durch längeres Zusammenreiben zwischen Platten präparirte Lösungen zeigten die beiden Streifen nur dann, wenn man eine besonders geeignete Stelle der Glasplatten vor den Spalt brachte. Aus den im Folgenden gegebenen Zahlen geht hervor, dass die Lage der Banden bei den einzelnen Salzen eine von einander verschiedene ist.

Beim **Zinksalz** sind die beiden Banden verhältnissmässig gut zu sehen; dieselben liegen in wässeriger Lösung, wo sie ziemlich breit, aber matt sind, bei $\lambda = 515$ und $\lambda = 483.6$; in alkoholischer Lösung bei $\lambda = 517.2$ und $\lambda = 483.6$. Untersucht man die alkoholische Lösung im Trog 0.0276, so ergeben sich als Maxima der Bandenabsorption: $\lambda = 526.7$ und $\lambda = 486{,}5$; in letzterem Falle ist die Bande (1) weit breiter und stärker als Bande (2), während beide bei der Untersuchung zwischen Platten von nahezu gleichem Character waren.

Die Banden des **Bleisalzes** liegen bei $\lambda = 547.1$ und $\lambda = 489.8$; sie sind im Character denen des **Aluminiumsalzes** ähnlich, wo die Lage der beiden Banden, die gleich breit und matt sind, bei $\lambda = 542$ und $\lambda = 483.6$ sich befindet.

Die Banden des **Nickelsalzes** reihen sich wieder mehr denjenigen des Zinksalzes in Bezug auf Lage und Character an. Dieselben liegen bei $\lambda = 515$ und $\lambda = 484$.

Die letztgenannten 3 Salze befanden sich in wässeriger Lösung.

Einige andere Salze des Eosins, welche noch untersucht wurden, gaben keine sicheren Resultate: hierzu gehören: das Kupfer-, das basische Blei-, das Zinn- und das Kadmiumsalz in wässeriger,

sowie das Kupfer- und das basische Bleisalz in alkoholischer Lösung.

2. Verschiedene Farbstoffe, zwischen Glasplatten untersucht.

Concentrirte Lösungen von organischen Farbstoffen eignen sich sehr gut zur Untersuchung zwischen Platten, da man sich mit Hilfe der letzteren, je nachdem man dieselben fest oder weniger fest zusammendrückt, sowohl relativ schwach wie auch stark absorbirende Schichten herstellen kann. Die Spectren einiger zwischen Platten untersuchter Farbstoffe gebe ich im Folgenden an:

So zeigt Magdalaroth[1]) in alkoholischer Lösung entweder eine Bande oder zwei, welch' letztere ihre Maxima bei $\lambda = 573.3$ und $\lambda = 522$ haben, und von denen die erste schmal und mittelstark, die zweite breiter aber schwach ist.

Alkoholische Lösung von Fluorescëin weist entweder eine schwache Bande bei $\lambda = 531.8$ mit dahinter liegender partieller Absoption oder, bei dickerer Schicht, nur einseitige totale Absorption auf.

Fuchsin in alkoholischer Lösung ergab entweder zwei Banden, und zwar eine bei $\lambda = 568$ und eine schwächere bei $\lambda = 494.8$ mit dazwischen liegendem Halbschatten, oder bei weniger festem Zusammendrücken der Glasplatten nur eine Bande resp. Absorption fast allen Lichtes bis auf ein wenig Roth.

Nitrofluorescëin zeigte in wässeriger und alkoholischer Lösung sowie als fester Körper nur totale Absorption im violetten Ende.

Pyrosin in wässeriger Lösung zeigte Banden bei $\lambda = 526{,}7$ und $\lambda = 496.4$; letztere war schwächer als

[1]) Ueber die Untersuchung dieser Substanz in Trögen wurde im ersten Theil dieser Arbeit, gelegentlich der Besprechung der Walter'schen Beobachtungen, berichtet.

erstere. Die Banden der alkoholischen Lösung lagen bei $\lambda = 530$ und $\lambda = 483.6$.

3. Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Molekular-Gew. 229. Wässerige Lösung.

Die Concentration der Ausgangslösung betrug 1,165 gr. in 100 cbcm. 1 Molekül in 19.66 Litern. Grösste Verdünung: 1 Molekül in ca. 3550 Litern Lösung.

Tabelle XI.

L.	cd	Serie	Lösung	c	d	Sp. (i. Skalentheil.)
S.	0,376	I	1	1,165	0,3227	$74^3/_4$
			2	0,00743	50.6	$74^3/_4$
S	1,9374	II	1	1,165	1,663	$71^3/_4$
			2	0,03829	50.6	$72^1/_4$

Wie die Tabelle zeigt, findet bei der Pikrinsäure einseitige Absorption im Violett statt. Die Absorptionsgrenzen besitzen nur geringen Halbschatten.

a) In Serie (I) zeigt sich bei Anwendung der Trogdicke 0.3227 für die Ausgangslösung kein Unterschied zwischen Lösung (1) und Lösung (2), welche in der Schicht 50,6 untersucht wurde.

b) Serie (II), die unter Anwendung einer grösseren Schichtdicke für Lösung (1), nämlich 1,663 cm, jedoch der gleichen wie in der ersten Serie für Lösung (2) untersucht wurde, ergab eine kleine Abweichung, indem sich in der verdünnten Lösung eine geringfügige Verminderung der Absorption und infolge dessen Verschiebung der Grenze nach dem Violett zu constatiren liess.

4. Chlorophyll in alkoholischer Lösung.

a) Die Ausgangslösung der Serie (I) war durch Extraction von getrockneten Pfefferminzblättern mittelst

Tabelle XII.

L	Serie	Lös.	c	d	Sp. in Skalentheilen. Bde.		Tot.Abs.V.
S	I	1	conc. (aus Pfeff.-minzbl.)	0,911	$38^3/_4$—$40^3/_4$kl.Hbs.	$(47-48^1/_2)$	$(60-61^1/_4)$ g Hbs. 77
„	„	2		50.6	$38^3/_4-40^3/_4$ dito	$(46-47^1/_2)$	$(59^3/_4-61)$ „ „
E	II	1	conc. (a. Spinat-Blättern.)	0,579	**39—42,5**	$(46\text{-}47^3/_4)$	(58,5—60	71
„	„	2		42,55	**39—42,5**	$(46.5\ 47^3/_4)$	58.5—60	70.5
E	III	1	dito	1,663	**39—42,5**	$(46\text{-}47^3/_4)$	(58—60)	71
„	„	2	„	42.55	**39—42**	$46.5\text{-}47^3/_4$	(58.5—60)	70,5

heissen Alkoholes hergestellt worden. Das Gelöste wurde abfiltrirt und auf dem Wasserbade — zur Erzielung einer möglichst gestättigten Lösung — so lange eingedampft, bis sich festes Chlorophyll abzuscheiden begann. Darauf wurde nach dem Erkalten noch einmal filtrirt. Bei der Untersuchung zeigten sich 3 Banden und totale Absorption im Violett. Die zweite und dritte Bande waren ausserordentlich schwach und liessen sich darum nicht ganz genau einstellen. Da sich innerhalb der anderen Serien keine Abweichungen constatiren liessen, so ist demnach die Annahme gerechtfertigt, dass die bei der zweiten (und in sehr geringem Maasse auch bei der dritten) Bande in Lösung (2) gefundene Verschiebung nach dem Roth zu vielleicht auf die Geringfügigkeit der Absorption zurückgeführt werden kann. Lösung (2) schien etwas weniger als Lösung (1) zu fluoresciren (was letztere sehr lebhaft that).

b) Die für Serie (II) und (III) aus frischen Spinatblättern hergestellte Ausgangslösung war viel dunkler gefärbt, als diejenige der Serie (I); sie fluorescirte schwach rothbraun. Alle vier Lösungen zeigten nahezu dasselbe Spectrum, aus 3 Banden und totaler Absorption im Violett bestehend. Zu bemerken ist, dass die erste, ziemlich starke, Bande breiter als die entsprechende der Serie (I) und nach dem Violett zu verschoben ist. Die beiden anderen Banden sind ziemlich lichtschwach,

jedoch immerhin stärker als in Serie (I), mit deren zweiter Bande die entsprechende der Serie (II) und (III) ungefähr identisch liegt, während Bande (3) in den letztgenannten Serien nach dem Roth zu ein wenig verschoben erscheint. Die Einstellung dieser schwachen Bande konnte nicht mit der Okularblende erfolgen, sondern die Ablesung geschah direct bei mässig beleuchteter Skala.

Wie diese Untersuchungen zeigen, finden in den Lösungen des Chlorophylls k e i n e wesentlichen Aenderungen statt.

Schluss.

Fasse ich am Schlusse dieser Arbeit deren Resultate noch einmal kurz zusammen, so möchte ich dieselben dahin präcisiren:

1) An der Hand einiger von Herrn Walter ausgeführten Untersuchungen habe ich die Nachtheile der gewöhnlich für die Beobachtung von Absorptionserscheinungen benutzten Methode und die Vorzüge der dieser Arbeit zu Grunde gelegten darzulegen gesucht.

2) Durch Untersuchung sehr concentrirter Lösungen zwischen Glasplatten oder bei sonst passend gewählten Schichtdicken gelang es, bisher noch nicht beobachtete Banden und Streifen in den Spectren einiger — häufiger untersuchter — Substanzen festzustellen.

3) Aus den vergleichenden Versuchen, welche angestellt wurden, ergiebt sich, dass das Beer'sche Absorptionsgesetz nicht für alle Substanzen absolute Giltigkeit beanspruchen kann.

4) Dadurch dass die Spectren von Substanzen in sehr concentrirtem und sehr verdünntem Lösungszustande mit einander verglichen wurden, konnte als sehr wahrscheinlich der Schluss gezogen werden, dass in Lösung befindliche Salze nicht in ihre Jonen zerfallen.

Obgleich die bisher von mir angestellten Versuche die für den letzteren Punkt geltenden Beziehungen noch nicht vollständig übersehen lassen, glaube ich doch auf Grund dieser Beobachtungen soviel wenigstens sagen zu können, dass die nach der Ostwaldt-van't

Hoff'schen Dissociationstheorie zu erwartende Bildung von Linienspectren oder vollständige Aenderung der Absorptionsspectren selbst beim grössten Verdünnen nicht eintritt, im Gegentheil sogar zuweilen Bandenspectren in solche mit weniger oder gar keinen Banden verwandelt werden. Hierbei lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

a) Bandenspectren. Entweder ändert sich das Spectrum beim Verdünnen gar nicht (z. B. beim übermangansaurem Kali), oder es tritt Verschiebung der Banden ein (z. B. bei einem Theile der Uransalze), oder Verminderung der Zahl derselben mit oder ohne Verschiebung (z. B. beim Cobaltchlorid), oder endlich die ursprünglichen Banden verschwinden und es treten andere statt deren auf (z. B. bei einem anderen Theile der Uransalze).

b) Spectren mit totaler Absorption. Auch hier ändert sich entweder nichts (z. B. bei manchen Kupfersalzen) oder es tritt ein Vor- oder Zurückgehen der Absorption ein (z. B. beim Fluorescëin). Dort hingegen, wo in der concentrirten Lösung der einzelnen Serien sich keine Banden im Spectrum zeigen, erscheinen diese — in den von mir untersuchten Lösungen — selbst beim grössten Verdünnen nicht.

Da die im Vorstehenden beschriebenen Versuche keineswegs den Anspruch erheben können und wollen, als ein völlig erschöpfendes Material zur Lösung der Dissociationsfrage angesehen zu werden, vielmehr nur einen kleinen Beitrag hierzu darstellen, so wird Herr Dr. Knoblauch, im Verein mit welchem ich auch schon einen Theil der in vorliegender Arbeit erörterten Versuche angestellt habe, dieses Problem weiter verfolgen und über seine Resultate in „Wiedemanns Annalen der Physik und Chemie" berichten.

Für die manigfache Anregung und Unterstützung, welche mir bei Ausführung dieser Arbeit im physika-

lischen Institute der Universität Erlangen von Seiten meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professors Dr. Wiedemann, zutheil wurden, sage ich Genanntem an dieser Stelle meinen allerwärmsten Dank. Auch dem Herrn Privatdocenten Dr. Ebert bin ich für die liebenswürdige Ertheilung praktischer Rathschläge zu vielem Dank verpflichtet.

Fig. 1.

Fig. 2.

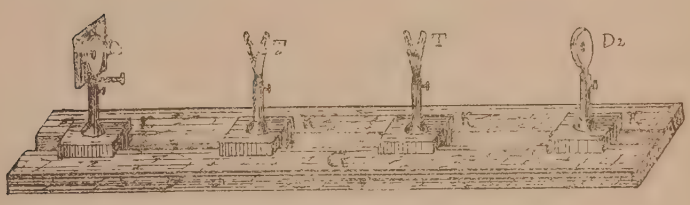


Fig. 3.

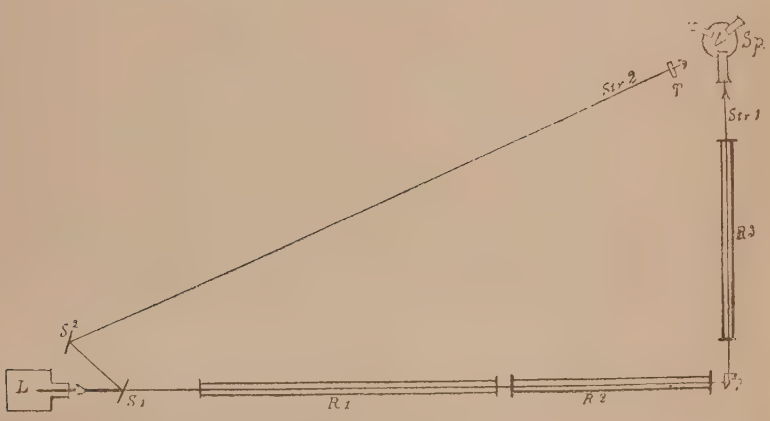


Fig. 6.

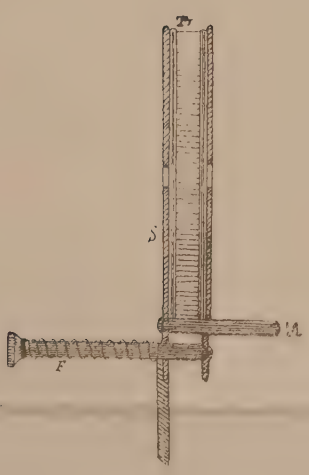


Fig. 4.

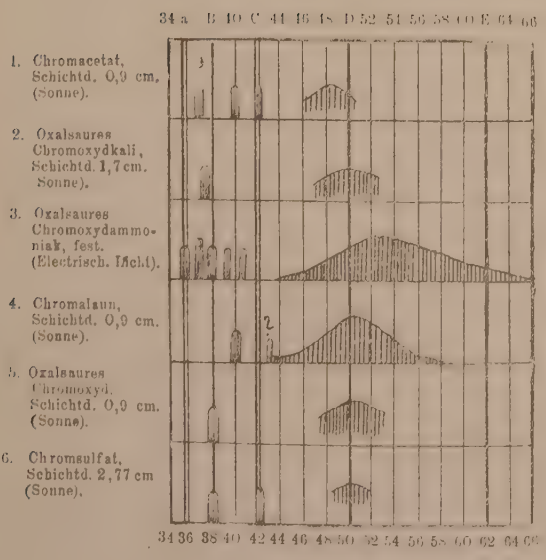


Fig. 8.

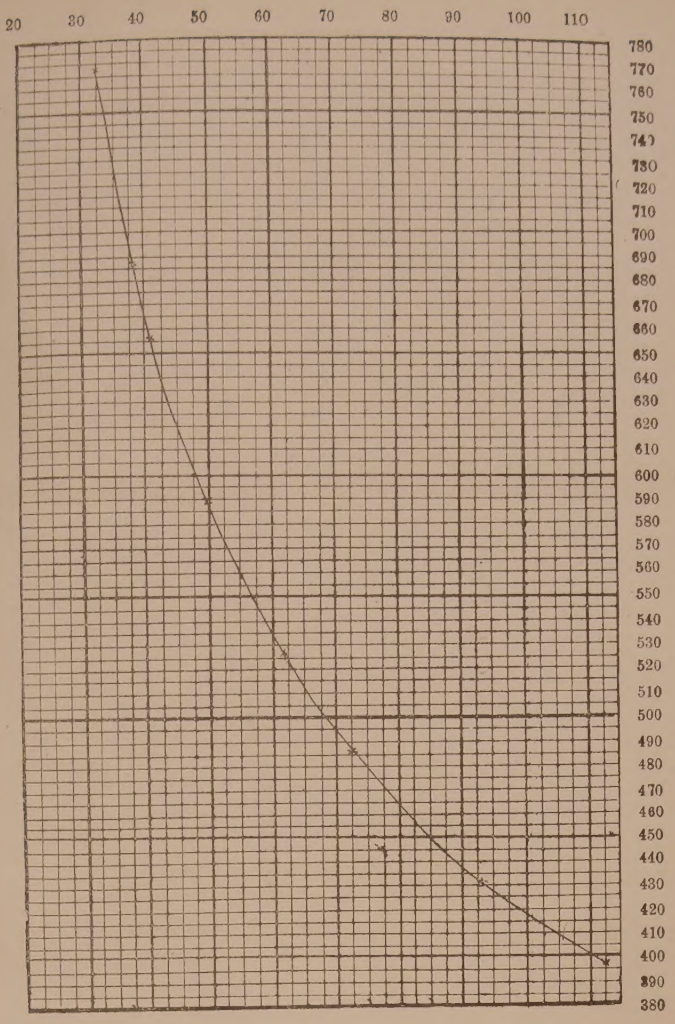


Fig. 5.

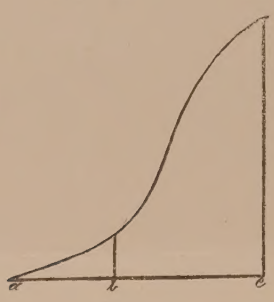


Fig. 7

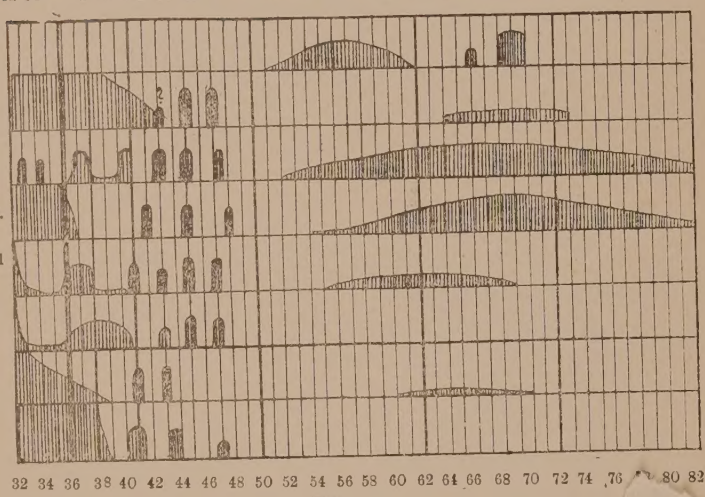
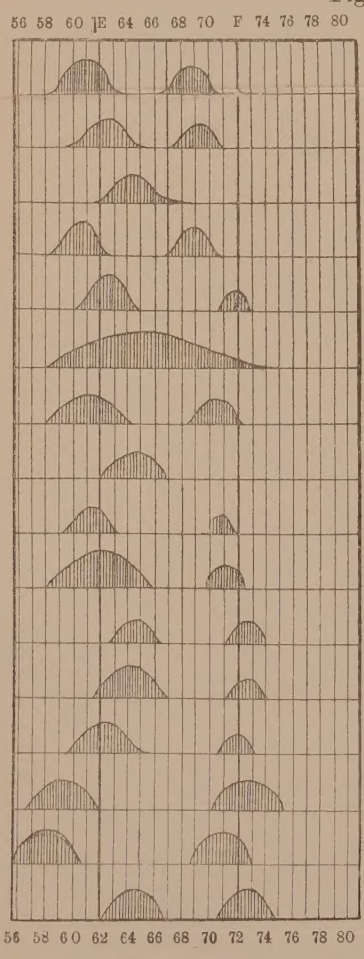


Fig. 9



1) Eosinnatrium, fest, aus wässeriger und alkoholischer Lösung.
2) Eosinnatrium, conc. wässerige Lösung, Glasplatten.
3) Eosinnatrium, wässerige Lösung, c = 0,07; d = 0,0276.
4) Jodeosinnatrium, conc. wässerige Lösung, Glasplatten.
5) Eosinnatrium, conc. alkoholische Lösung' Glasplatten.
6) Eosinnatrium, alkoh. Lösung, c = 0,2667; d = 0,0394.
7) Eosinnatrium, alkoh. Lösung, c = 0,0002; d = 20,4.
8) Eosincadmium, wässerige Lösung. c = 0,05; d = 0,115.
9) Eosincadmium, conc. alkohol. Lösung, Glasplatten.
10) Eosincadmium, conc. alkohol. Lösung, d = 0,0394.
11) Eosinzink, conc. wässerige Lösung, Glasplatten.
12) Eosinzink, conc. alkohol. Lösung, Glasplatten.
13) Eosinzink, conc. alkohol. Lösung, d = 0,0276.
14) Eosinaluminium, conc. wässerige Lösung, Glasplatten.
15) Eosinblei, conc. wässerige Lösung, Glasplatten.
16) Eosinnickel, conc. wässerige Lösung, Glasplatten.

Fig. 10.